

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-072484
 (43)Date of publication of application : 12.03.2002

(51)Int.CI.

G03F 7/039
 C08K 5/00
 C08L 33/06
 C08L 35/00
 C08L 45/00
 H01L 21/027

(21)Application number : 2001-108824

(71)Applicant : JSR CORP
 INTERNATL BUSINESS MACH CORP <IBM>

(22)Date of filing : 06.04.2001

(72)Inventor :
 NISHIMURA YUKIO
 YAMAHARA NOBORU
 YAMAMOTO MASASHI
 KAJITA TORU
 SHIMOKAWA TSUTOMU
 ITO HIROSHI

(30)Priority

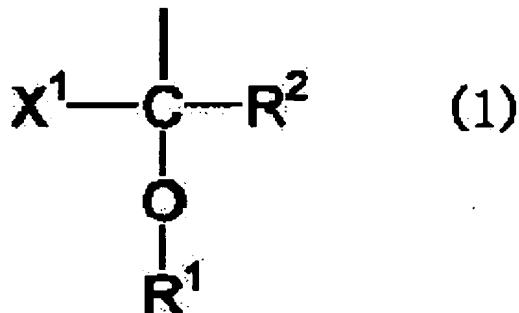
Priority number : 2000182297 Priority date : 16.06.2000 Priority country : JP

(54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new radiation sensitive resin composition having high transparency to radiation, having excellent basic properties as a resist, e.g. sensitivity, resolution and pattern shape, not causing development defects in microfabrication and capable of producing semiconductor devices in a high yield.

SOLUTION: The radiation sensitive resin composition contains (A) an acid dissociable group-containing resin having a structure of formula (1) (where R1 is H, a monovalent acid dissociable group, an alkyl having no acid dissociable group or an alkylcarbonyl having no acid dissociable group; X1 is a 1-4C linear or branched fluoroalkyl; and R2 is H, a linear or branched alkyl or a linear or branched fluoroalkyl) and (B) a radiation sensitive acid generating agent.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-72484

(P2002-72484A)

(43)公開日 平成14年3月12日 (2002.3.12)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード*(参考) |
|--------------------------|-------|---------------|-----------------|
| G 0 3 F 7/039 | 6 0 1 | G 0 3 F 7/039 | 6 0 1 2 H 0 2 5 |
| C 0 8 K 5/00 | | C 0 8 K 5/00 | 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 L 33/06 | | C 0 8 L 33/06 | |
| 35/00 | | 35/00 | |
| 45/00 | | 45/00 | |

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 47 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-108824(P2001-108824)

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(22)出願日 平成13年4月6日 (2001.4.6)

(71)出願人 390009531

インターナショナル・ビジネス・マシーン

ズ・コーポレーション

INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION

アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州

アーモンク (番地なし)

(74)代理人 100100985

弁理士 福沢 傑明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

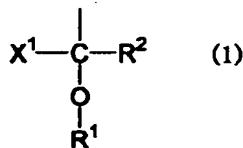
(57)【要約】

【課題】 放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れるのみならず、微細加工時に現像欠陥を生じることなく、半導体素子を高い歩留りで製造することができる新規な感放射線性樹脂組成物を提供する。

基を示し、R²は水素原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示す。]

【解決手段】 (A) 下記一般式(1)で表される構造を有する酸解離性基含有樹脂、並びに(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【化1】



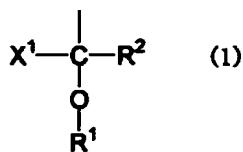
【一般式(1)において、R¹は水素原子、1価の酸解離性基、酸解離性基をもたないアルキル基または酸解離性基をもたないアルキルカルボニル基を示し、X¹は炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキ

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)で表される構造を有する酸解離性基含有樹脂、並びに(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

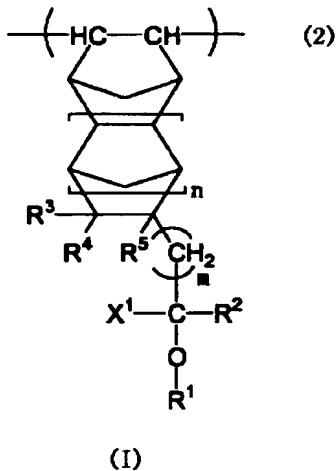
【化1】



〔一般式(1)において、R¹は水素原子、1価の酸解離性基、酸解離性基をもたない炭素数1～6のアルキル基または酸解離性基をもたない炭素数2～7のアルキルカルボニル基を示し、X¹は炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、R²は水素原子、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示す。〕

【請求項2】 (A) 下記一般式(2)に示す繰返し単位(I)を有する酸解離性基含有樹脂、並びに(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【化2】



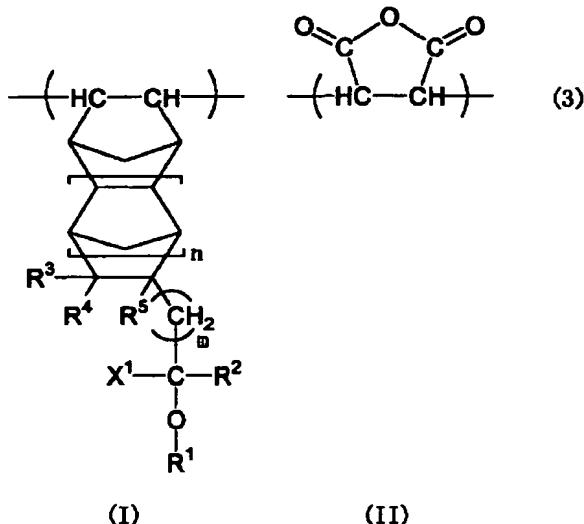
〔一般式(2)において、R¹は水素原子、1価の酸解離性基、酸解離性基をもたない炭素数1～6のアルキル基または酸解離性基をもたない炭素数2～7のアルキルカルボニル基を示し、X¹は炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、R²は水素原子、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のフッ

2

素化アルキル基を示し、R³、R⁴およびR⁵は相互に独立に水素原子、炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、1価の酸素原子含有極性基または1価の窒素原子含有極性基を示し、nは0～2の整数であり、mは0～3の整数である。〕

【請求項3】 (A) 下記一般式(3)に示す繰返し単位(I)と繰返し単位(II)とを有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の酸解離性基含有樹脂、並びに(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【化3】



〔一般式(3)において、R¹は水素原子、1価の酸解離性基、酸解離性基をもたない炭素数1～6のアルキル基または酸解離性基をもたない炭素数2～7のアルキルカルボニル基を示し、X¹は炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、R²は水素原子、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、R³、R⁴およびR⁵は相互に独立に水素原子、炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、1価の酸素原子含有極性基または1価の窒素原子含有極性基を示し、nは0～2の整数であり、mは0～3の整数である。〕

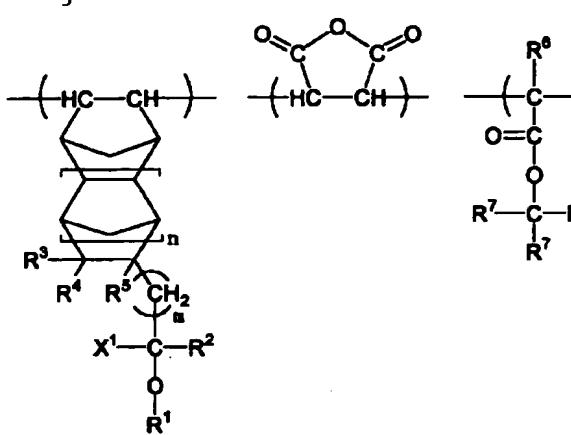
【請求項4】 (A) 成分のアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の酸解離性基含有樹脂が下記一般式(4)に示す繰返し単位(I)と繰返し単位(II)と繰返し単位(III)とを有する樹脂であることを特徴とする請求項3記載の感放射線性樹脂組成物。

【化4】

3

(3)

4



(I)

(II)

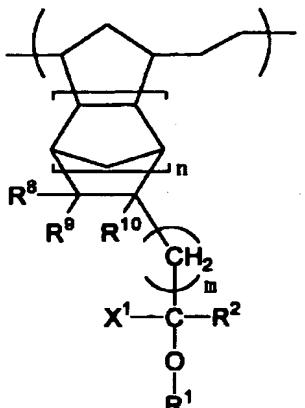
〔一般式(4)において、R¹は水素原子、1価の酸解離性基、酸解離性基をもたない炭素数1～6のアルキル基または酸解離性基をもたない炭素数2～7のアルキルカルボニル基を示し、X¹は炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、R²は水素原子、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、R³、R⁴およびR⁵は相互に独立に水素原子、炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、1価の酸素原子含有極性基または1価の窒素原子含有極性基を示し、nは0～2の整数であり、mは0～3の整数であり、R⁶は水素原子またはメチル基を示し、各R⁷は相互に独立に炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示すか、あるいは何れか2つのR⁷が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りのR⁷が炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示す。〕

【請求項5】 (A) 下記一般式(5)に示す構造単位(IV)を有する酸解離性基含有樹脂、並びに(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【化5】

20

(III)



(5)

(IV)

〔一般式(5)において、R¹は水素原子、1価の酸解離性基、酸解離性基をもたない炭素数1～6のアルキル基または酸解離性基をもたない炭素数2～7のアルキルカルボニル基を示し、X¹は炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、R²は水素原子、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、R³、R⁴およびR¹⁰は相互に独立に水素原子、炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、1価の酸素原子含有極性基または1価の窒素原子含有極性基を示し、nは0～2の整数であり、mは0～3の整数である。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感放射線性樹脂組成物に関わり、さらに詳しくは、K_rFエキシマレーザーあるいはArFエキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き各種の放射線を使用する微細加工に有用な化学增幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物に関する。

【従来の技術】集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近では0.20 μm以下のレベルでの微細加工が可能なリソグラフィー技術が必要とされている。しかし、従来のリソグラフィープロセスでは、一般に放射線としてi線等の近紫外線が用いられているが、この近紫外線では、サブクオーターミクロノンレベルの微細加工が極めて困難であると言われている。そこで、0.20 μm以下のレベルでの微細加工を可能とするために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、電子線等を挙げることができるが、これらのうち、特にKrFエキシマレーザー（波長248 nm）あるいはArFエキシマレーザー（波長193 nm）が注目されている。このようなエキシマレーザーによる照射に適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を発生する成分（以下、「酸発生剤」という。）とによる化学增幅効果を利用した組成物（以下、「化学增幅型感放射線性組成物」という。）が数多く提案されている。化学增幅型感放射線性組成物としては、例えば、特公平2-27660号公報には、カルボン酸のt-ブチルエステル基またはフェノールのt-ブチルカーボナート基を有する重合体と酸発生剤とを含有する組成物が提案されている。この組成物は、露光により発生した酸の作用により、重合体中に存在するt-ブチルエステル基あるいはt-ブチルカーボナート基が解離して、該重合体がカルボキシル基あるいはフェノール性水酸基からなる酸性基を有するようになり、その結果、レジスト被膜の露光領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。

【0003】ところで、従来の化学增幅型感放射線性組成物の多くは、フェノール系樹脂をベースにするものであるが、このような樹脂の場合、放射線として遠紫外線を使用すると、樹脂中の芳香族環に起因して遠紫外線が吸収されるため、露光された遠紫外線がレジスト被膜の下層部まで十分に到達できないという欠点があり、そのため露光量がレジスト被膜の上層部では多く、下層部では少くなり、現像後のレジストパターンが上部が細く下部にいくほど太い台形状になってしまい、十分な解像度が得られないなどの問題があった。その上、現像後のレジストパターンが台形状となった場合、次の工程、即ちエッチングやイオンの打ち込みなどを行う際に、所望の寸法精度が達成できず、問題となっていた。しかも、レジストパターン上部の形状が矩形でないと、ドライエッティングによるレジストの消失速度が速くなってしまい、エッティング条件の制御が困難になる問題もあった。一方、レジストパターンの形状は、レジスト被膜の放射線透過率を高めることにより改善することができる。例

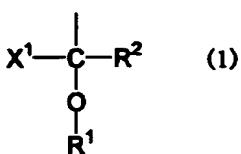
えば、ポリメチルメタクリレートに代表される（メタ）アクリレート系樹脂は、遠紫外線に対しても透明性が高く、放射線透過率の観点から非常に好ましい樹脂であり、例えば特開平4-226461号公報には、メタクリレート系樹脂を使用した化学增幅型感放射線性樹脂組成物が提案されている。しかしながら、この組成物は、微細加工性能の点では優れているものの、芳香族環をもたないため、ドライエッティング耐性が低いという欠点があり、この場合も高精度のエッティング加工を行うことが困難であり、放射線に対する透明性とドライエッティング耐性とを兼ね備えたものとは言えない。

【0004】また、化学增幅型感放射線性樹脂組成物からなるレジストについて、放射線に対する透明性を損なわないで、ドライエッティング耐性を改善する方策の一つとして、組成物中の樹脂成分に、芳香族環に代えて脂肪族環を導入する方法が知られており、例えば特開平7-234511号公報には、脂肪族環を有する（メタ）アクリレート系樹脂を使用した化学增幅型感放射線性樹脂組成物が提案されている。しかしながら、この組成物では、樹脂成分が有する酸解離性官能基として、従来の酸により比較的解離し易い基（例えば、テトラヒドロビラニル基等のアセタール系官能基）や酸により比較的解離し難い基（例えば、t-ブチルエステル基、t-ブチルカーボネート基等のt-ブチル系官能基）が用いられており、前者の酸解離性官能基を有する樹脂成分の場合、レジストの基本物性、特に感度やパターン形状は良好であるが、組成物としての保存安定性に難点があり、また後者の酸解離性官能基を有する樹脂成分では、逆に保存安定性は良好であるが、レジストの基本物性、特に感度やパターン形状が損なわれるという欠点がある。さらに、この組成物中の樹脂成分には脂肪族環が導入されているため、樹脂自体の疎水性が非常に高くなり、基板に対する接着性の面でも問題があった。そこで、半導体素子における微細化の進行に対応しうる技術開発の観点から、遠紫外線に代表される短波長の放射線に適応可能な化学增幅型感放射線性組成物において、放射線に対する透明性が高く、しかもレジストとしての基本物性に優れた新たな樹脂成分の開発が重要な課題となっている。

【0005】
40 【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れるのみならず、微細加工時に現像欠陥を生じることがなく、半導体素子を高い歩留りで製造することができる新規な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0006】
【課題を解決するための手段】本発明によると、前記課題は、（A）下記一般式（1）で表される構造を有する酸解離性基含有樹脂、並びに（B）感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物

【化6】



〔一般式（1）において、R¹ は水素原子、1価の酸解離性基、酸解離性基をもたない炭素数1～6のアルキル基または酸解離性基をもたない炭素数2～7のアルキルカルボニル基を示し、X¹ は炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、R² は水素原子、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示す。〕によって達成される。

〔0007〕以下、本発明を詳細に説明する。

(A) 成分

本発明における(A)成分は、前記式（1）で表される構造（以下、「構造（1）」という。）を有する酸解離性基含有樹脂（以下、「樹脂（A）」という。）からなる。本発明においては、樹脂（A）が構造（1）を有することにより、化学增幅型レジストとして、特に、現像液に対する溶解性に優れ、現像欠陥のない感放射線性樹脂組成物を得ることができる。

〔0008〕一般式（1）において、R¹ の1価の酸解離性基（以下、「酸解離性基（i）」という。）としては、例えば、3級アルキル基、アセタール基、置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換プロピル基、1-分岐アルキル基（但し、3級アルキル基を除く。）、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシリル基、環式酸解離性基等を挙げることができる。

〔0009〕酸解離性基（i）において、3級アルキル基としては、例えば、t-ブチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1-メチル-1-エチルプロピル基、1, 1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-エチルブチル基、1, 1-ジメチルベンチル基、1-メチル-1-エチルベンチル基、1, 1-ジメチルヘキシル基、1, 1-ジメチルヘプチル基、1, 1-ジメチルオクチル基等を挙げることができる。また、アセタール基としては、例えば、メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、n-ブロボキシメトキシ基、i-ブロボキシメトキシ基、n-ブロキシメトキシ基、t-ブロキシメトキシ基、n-ベンチルオキシメトキシ基、n-ヘキシルオキシメトキシ基、シクロベンチルオキシメトキシ基、シクロヘキシルオキシメトキシ基、1-メトキシエトキシ基、1-エトキシエトキシ基、1-n-ブロボキシエトキシ基、1-i-ブロボキシエトキシ基、1-n-ブロキシエトキシ基、1-t-ブロキシエトキシ基、1-n-ベンチルオキシエトキシ基、1-n-ヘキシルオキシエトキシ基、1-シクロベンチルオキシエトキシ基、1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、（シクロヘキル）（メトキ

シ）メトキシ基、（シクロヘキル）（エトキシ）メトキシ基、（シクロヘキル）（n-ブロボキシ）メトキシ基、（シクロヘキル）（i-ブロボキシ）メトキシ基、（シクロヘキル）（シクロヘキシルオキシ）メトキシ基等を挙げることができる。

〔0010〕また、置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、ブロモフェナシル基、メトキシフェナシル基、メチルチオフェナシル基、α-メチルフェナシル基、シクロプロビルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、ブロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、エチルチオベンジル基、ビペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-ブロボキシカルボニルメチル基、i-ブロボキシカルボニルメチル基、t-ブロキシカルボニルメチル基等を挙げることができる。また、1-置換エチル基としては、例えば、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1, 1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1, 1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1, 1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロビルエチル基、1-フェニルエチル基、1, 1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1-n-ブロボキシカルボニルエチル基、1-i-ブロボキシカルボニルエチル基、1-n-ブロキシカルボニルエチル基、1-t-ブロキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。また、1-置換プロピル基としては、例えば、1-メトキシプロピル基、1-エトキシプロピル基等を挙げることができる。

〔0011〕また、1-分岐アルキル基としては、例えば、i-ブロピル基、sec-ブチル基、1-メチルブチル基等を挙げることができる。また、シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、i-ブロピルジメチルシリル基、メチルジ-i-ブロピルシリル基、トリ-i-ブロピルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、メチルジ-t-ブチルシリル基、トリ-t-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げることができる。また、ゲルミル基としては、例えば、トリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、i-ブロピルジメチルゲルミル基、メチルジ-i-ブロピルゲルミル基、トリ-i-ブロピルゲルミル基、

t-ブチルジメチルゲルミル基、メチルジーt-ブチルゲルミル基、トリーt-ブチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等を挙げることができる。また、アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、i-ブロボキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等を挙げができる。

【0012】また、アシリル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ビバロイル基、インパベリル基、ラウリロイル基、ミリストイル基、バルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ビペロイル基、スペロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、p-トルエンスルホニル基、メシル基等を挙げができる。さらに、環式酸解離性基としては、例えば、3-オキソシクロヘキシル基、テトラヒドロビラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオビラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-プロモテトラヒドロビラニル基、4-メトキシテトラヒドロビラニル基、2-オキソ-4-メチル-4-テトラヒドロビラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオビラニル基、3-テトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド基等を挙げができる。

【0013】これらの酸解離性基(i)のうち、t-ブチル基、1-メトキシエトキシ基、1-エトキシエトキシ基、1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、メトキシメチル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-n-ブロボキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-エトキシプロピル基、トリメチルシリル基、t-ブトキシカルボニル基、テトラヒドロビラニル基、テトラヒドロフラニル基等が好ましい。

【0014】また、R¹の酸解離性基をもたない炭素数1~6のアルキル基は、直鎖状、分岐状もしくは環状であることができ、その例としては、メチル基、エチル基、n-ブロビル基、n-ブチル基、i-ブチル基、n-ベンチル基、n-ヘキシル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基等を挙げができる。これらのアルキル基のうち、特に、メチル基、エチル基、n-ブロビル基、シクロヘキシル基等が好ましい。

【0015】また、R¹の酸解離性基をもたない炭素数

2~7のアルキルカルボニル基は、直鎖状、分岐状もしくは環状であることができ、その例としては、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基、n-ブロビルカルボニル基、n-ブチルカルボニル基、i-ブチルカルボニル基、n-ベンチルカルボニル基、i-ベンチルカルボニル基、n-ヘキシルカルボニル基、i-ヘキシルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基等を挙げができる。これらのアルキルカルボニル基のうち、特に、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基等が好ましい。

【0016】一般式(1)におけるR¹としては、特に、水素原子、前記好ましい酸解離性基(i)、メチル基、エチル基、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基等が好ましい。

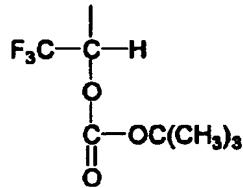
【0017】次に、X¹の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、バーフルオロメチル基、1-フルオロエチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、バーフルオ

20 ルエチル基、1-フルオロ-n-ブロビル基、1, 1-ジフルオロ-n-ブロビル基、3, 3, 3-トリフルオロ-n-ブロビル基、3, 3, 3, 2, 2-ペンタフルオロ-n-ブロビル基、バーフルオロ-n-ブロビル基、1-フルオロ-1-メチルエチル基、2, 2, 2-トリフルオロ-1-メチルエチル基、バーフルオロ-i-ブロビル基、1-フルオロ-n-ブチル基、1, 1-ジフルオロ-n-ブチル基、4, 4, 4-トリフルオロ-n-ブチル基、4, 4, 4, 3, 3-ペンタフルオロ-n-ブチル基、4, 4, 4, 3, 3, 2, 2-ヘプタフルオロ-n-ブチル基、バーフルオロ-n-ブチル基等を挙げができる。これらのフッ素化アルキル基のうち、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、バーフルオロメチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1-フルオロ-1-メチルエチル基等が好ましい。

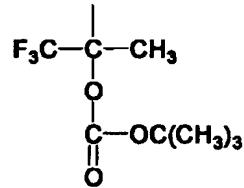
【0018】次に、R²の炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-ブロビル基、i-ブロビル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ベンチル基、ネオベンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘブチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基等を挙げができる。これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基、n-ブロビル基、n-ヘキシル基等が好ましい。

【0019】また、R²の炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、バーフルオロメチル基、1-フルオロエチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、バーフルオロエチル基、1-フルオロ-n-ブロビル基、1,

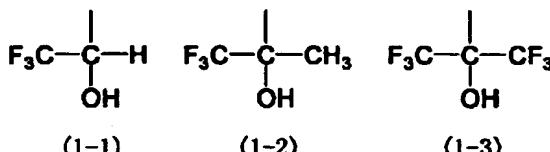
-ジフルオロ-n-プロビル基、3, 3, 3-トリフルオロ-n-プロビル基、3, 3, 3, 2, 2-ベンタフルオロ-n-プロビル基、バーフルオロ-n-プロビル基、1-フルオロ-1-メチルエチル基、2-トリフルオロ-1-メチルエチル基、バーフルオロ-i-プロビル基、1-フルオロ-n-ブチル基、1, 1-ジフルオロ-n-ブチル基、4, 4, 4-トリフルオロ-n-ブチル基、4, 4, 4, 3, 3-ベンタフルオロ-n-ブチル基、4, 4, 4, 3, 3, 2, 2-ヘプタフルオロ-n-ブチル基、バーフルオロ-n-ブチル基、2-フルオロ-2-メチルプロビル基、1-フルオロ-1-メチルプロビル基、1-フルオロ-n-ベンチル基、1, 1-ジフルオロ-n-ベンチル基、5, 5, 5-トリフルオロ-n-ベンチル基、1-フルオロ-n-ヘキシル基、1, 1-ジフルオロ-n-ヘキシル基、6, 6, 6-トリフルオロ-n-ヘキシル基、1-フルオロ-n-ヘプチル基、1, 1-ジフルオロ-n-ヘプチル基、7, 7, 7-トリフルオロ-n-ヘプチル基、1-フルオロ-n-オクチル基、1, 1-ジフルオロ-n-オクチル基、8, 8, 8-トリフルオロ-n-オクチル基、2-フルオロ-2-エチルヘキシル基、1-フルオロ-n-ノニル基、1, 1-ジフルオロ-n-ノニル基、9, 9, 9-トリフルオロ-n-ノニル基、1-フルオロ*



(1-4)



(1-5)



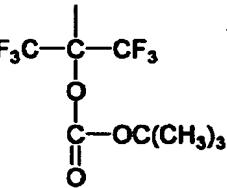
(1-1)

(1-2)

(1-3)

【0023】

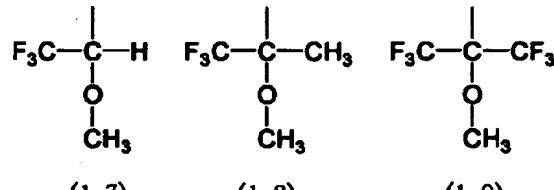
【化8】



(1-6)

【0024】

【化9】



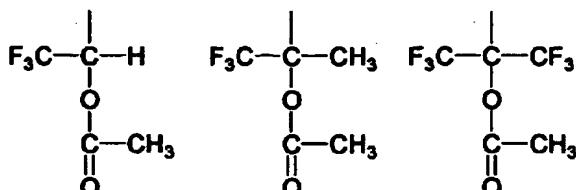
(1-7)

(1-8)

(1-9)

【0025】

【化10】



(1-10)

(1-11)

(1-12)

【0026】これらの構造(1)のうち、特に、式(1-50)

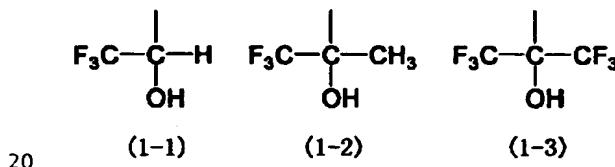
*ロ-n-デシル基、1, 1-ジフルオロ-n-デシル基、10, 10, 10-トリフルオロ-n-デシル基等を挙げることができる。これらのフッ素化アルキル基のうち、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、バーフルオロメチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2, 2-トリフルオロエチル基、1-フルオロ-1-メチルエチル基等が好ましい。

【0020】一般式(2)におけるR²としては、特に、水素原子、メチル基、バーフルオロメチル基等が好ましい。

【0021】構造(1)の好ましい具体例としては、下記式(1-1)～(1-12)で表される構造等を挙げることができる。

【0022】

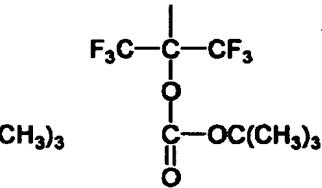
【化7】



20

【0023】

【化8】

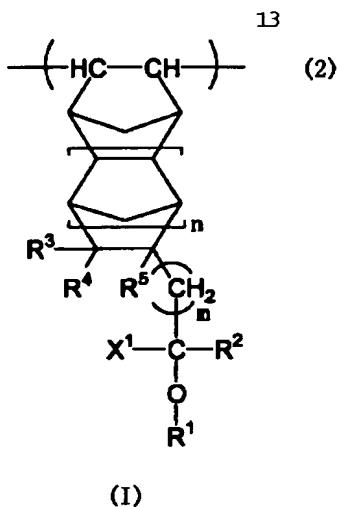


(1-6)

-3)、式(1-6)、式(1-12)等が好ましい。

【0027】樹脂(A)は、構造(1)を有する酸解離性基含有樹脂である限り、特に限定されるものではなく、付加重合系樹脂、重付加系樹脂、開環重合系樹脂、重縮合系樹脂等の何れでもよいが、放射線に対する透明性等の観点から、芳香族環をもたないか、あるいは芳香族環の含量が可及的に少ない樹脂が好ましい。本発明における好ましい樹脂(A)としては、例えば、下記一般式(2)に示す繰返し単位(1)を有する酸解離性基含有樹脂(以下、「樹脂(A1)」といふ。)、下記一般式(5)に示す構造単位(IV)を有する酸解離性基含有樹脂(以下、「樹脂(A2)」といふ。)等を挙げることができる。

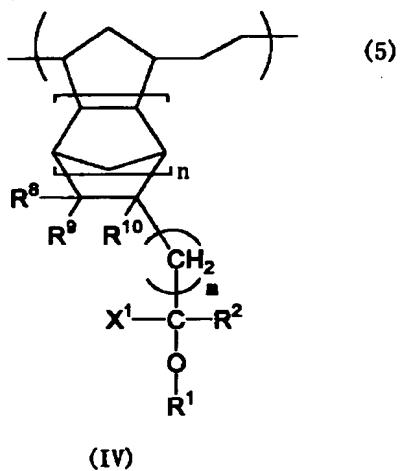
40 【0028】
【化11】



〔一般式(2)において、R¹、X¹およびR²は一般式(1)におけるそれぞれR¹、X¹およびR²と同義であり、R³、R⁴およびR⁵は相互に独立に水素原子、炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、1価の酸素原子含有極性基または1価の窒素原子含有極性基を示し、nは0～2の整数であり、mは0～3の整数である。〕

【0029】

【化12】



〔一般式(5)において、R¹、X¹およびR²は一般式(1)におけるそれぞれR¹、X¹およびR²と同義であり、R⁸、R⁹およびR¹⁰は相互に独立に水素原子、炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、1価の酸素原子含有極性基または1価の窒素原子含有極性基を示し、nは0～2の整数であり、mは0～3の整数である。〕

【0030】まず、樹脂(A1)について説明する。一般式(2)において、R³、R⁴およびR⁵の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-ブロビル基、i-ブロ

40 ピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、特に、メチル基、エチル基等が好ましい。

【0031】また、R³、R⁴およびR⁵の1価の酸素原子含有極性基としては、例えば、ヒドロキシル基；カルボキシル基；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシ-n-ブロビル基、2-ヒドロキシ-n-ブロビル基、3-ヒドロキシ-n-ブロビル基、1-ヒドロキシ-n-ブチル基、2-ヒドロキシ-n-ブチル基、3-ヒドロキシ-n-ブチル基、4-ヒドロキシ-n-ブチル基等の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n-ブロボキシ基、i-ブロボキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルブロボキシ基、1-メチルブロボキシ基、t-ブトキシ基等の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基等を挙げることができる。これらの酸素原子含有極性基のうち、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、メトキシ基、エトキシ基等が好ましい。

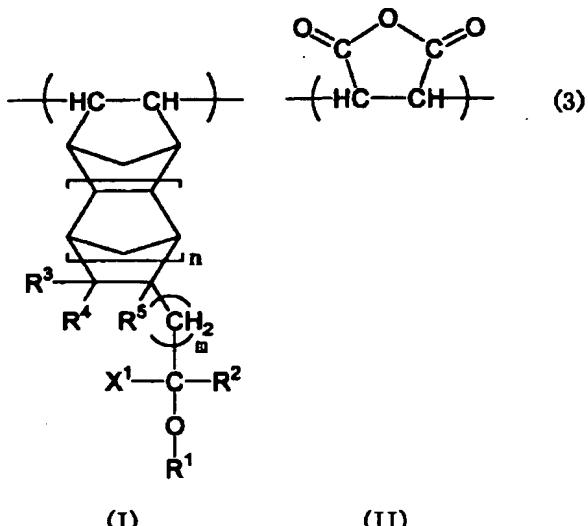
【0032】また、R³、R⁴およびR⁵の1価の窒素原子含有極性基としては、例えば、シアノ基；シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、1-シアノ-n-ブロビル基、2-シアノ-n-ブロビル基、3-シアノ-n-ブロビル基、1-シアノ-n-ブチル基、2-シアノ-n-ブチル基、3-シアノ-n-ブチル基、4-シアノ-n-ブチル基等の炭素数2～5の直鎖状もしくは分岐状のシアノアルキル基等を挙げができる。これらの窒素原子含有極性基のうち、シアノ基、シアノメチル基、1-シアノエチル基等が好ましい。

【0033】一般式(2)におけるR³、R⁴およびR⁵としてはそれぞれ、水素原子、メチル基、エチル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、メトキシ基、エトキシ基、シアノ基、シアノメチル基、1-シアノエチル基等が好ましい。また、一般式(2)におけるnおよびmとしてはそれぞれ、0または1が好ましい。樹脂(A1)において、繰返し単位(I)は、単独でまたは2種以上が存在することができる。

【0034】本発明における好ましい樹脂(A1)としては、例えば、下記一般式(3)に示す繰返し単位(I)と繰返し単位(II)とを有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の酸解離性基含有樹脂(以下、「樹脂(A1-1)」という。)、下記一般式(4)に示す繰返し単位(I)と繰返し単位(II)と繰返し単位(III)とを有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の酸解離性基含有樹脂(以下、「樹脂(A1-2)」という。)等を挙げができる。

50 【0035】

【化 13】



(I)

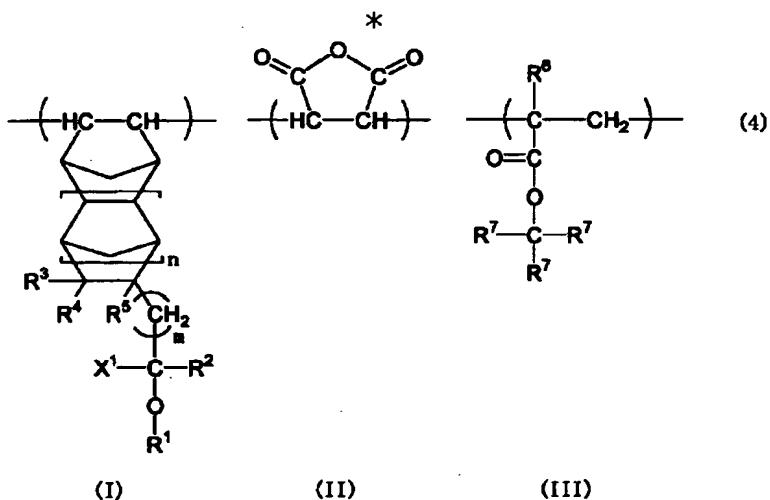
(II)

* [一般式(3)において、 R^1 、 X^1 および R^2 は一般式(1)におけるそれぞれ R^1 、 X^1 および R^2 と同義であり、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 n および m は一般式(2)におけるそれぞれ R^3 、 R^4 、 R^5 、 n および m と同義である。]

[0036]

【化 14】

10



(I)

(II)

(III)

〔一般式(4)において、 R^1 、 X^1 および R^2 は一般式(1)におけるそれぞれ R^1 、 X^1 および R^2 と同義であり、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 n および m は一般式(2)におけるそれぞれ R^3 、 R^4 、 R^5 、 n および m と同義であり、 R^6 は水素原子またはメチル基を示し、各 R' は相互に独立に炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示すか、あるいは何れか2つの R' が相互に結合して、それそれが結合している炭素原子と共に炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの R' が炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示す。〕

〔0037〕一般式(4)において、R'の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチ

ルプロビル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、特に、メチル基、エチル基等が好ましい。

40

【0038】また、R'の炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基、および何れか2つのR'が相互に結合して形成した炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタンや、シクロブタン、シクロヘキサン、シクロオクタン等のシクロアルカン類等に由来する脂肪族環からなる基；これらの脂肪族環からなる基を、例えば、メチル基、エチル基、n-プロビル基、i-プロビル基、n-ブチル基、2-メチルプロビル基、1-メチルプロビル基、t-ブチル基等の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基の1種以上あるいは1個以上で置換した基等を挙げることができる。これらの1価または2価の脂環式炭化水素基のうち、特に、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンまたは

アダマンタンに由来する脂肪族環からなる基や、これらの脂肪族環からなる基を前記アルキル基で置換した基等が好ましい。

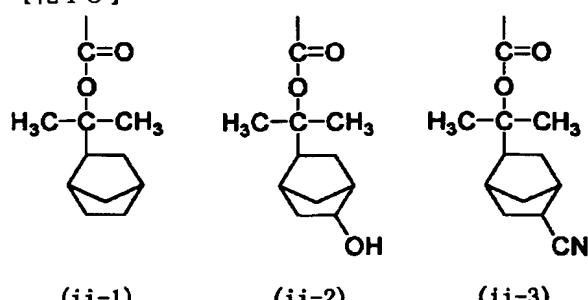
【0039】また、前記1価または2価の脂環式炭化水素基の誘導体としては、例えば、ヒドロキシル基；カルボキシル基；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシ-n-ブロビル基、2-ヒドロキシ-n-ブロビル基、3-ヒドロキシ-n-ブロビル基、1-ヒドロキシ-n-ブチル基、2-ヒドロキシ-n-ブチル基、3-ヒドロキシ-n-ブチル基、4-ヒドロキシ-n-ブチル基等の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n-ブロボキシ基、i-ブロボキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルブロボキシ基、1-メチルブロボキシ基、t-ブトキシ基等の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基；シアノ基；シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、1-シアノプロビル基、2-シアノブロビル基、3-シアノブロビル基、1-シアノブチル基、2-シアノブチル基、3-シアノブチル基、4-シアノブチル基等の炭素数2～5の直鎖状もしくは分岐状のシアノアルキル基等の置換基を1種以上あるいは1個以上有する基を挙げることができる。これらの置換基のうち、特に、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基等が好ましい。

【0040】一般式(4)における繰返し単位(III)中の基-COO-C(R')₃は、そのカルボニルオキシ基(COO-)と-C(R')₃との間が酸の存在下で解離するものであり、以下では、基-COO-C(R')₃を酸解離性基(ii)という。

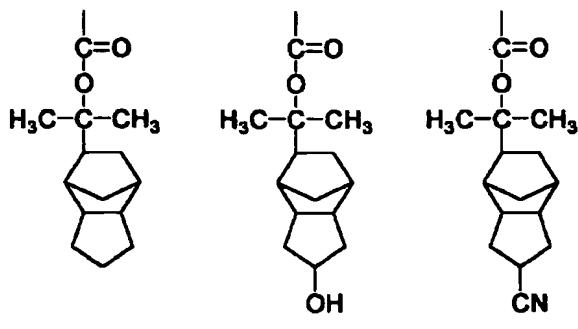
【0041】酸解離性基(ii)の好ましい具体例としては、t-ブトキシカルボニル基や、下記式(ii-1)～(ii-57)で表される基等を挙げることができる。

【0042】

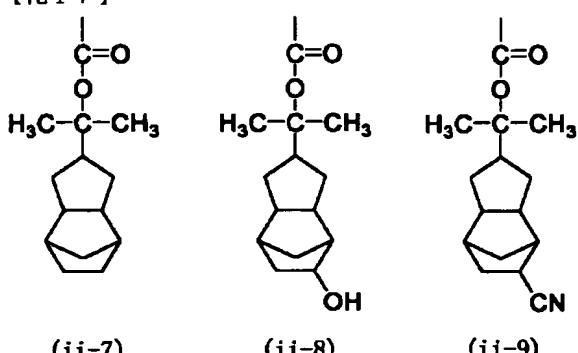
【化15】



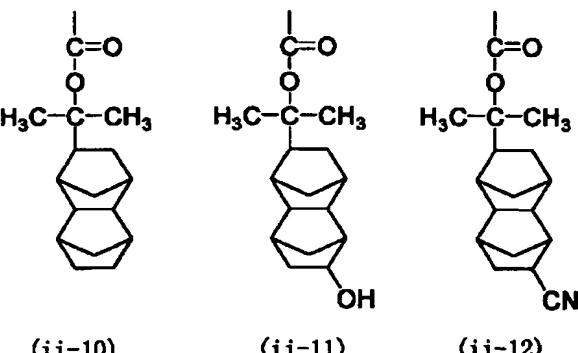
【0043】
【化16】



【0044】
【化17】



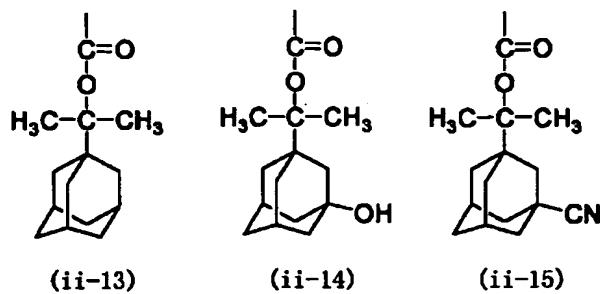
【0045】
【化18】



【0046】
【化19】

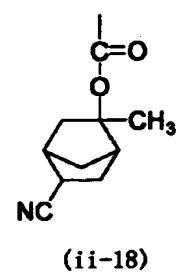
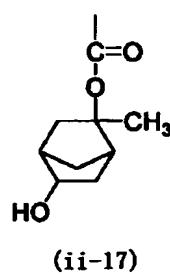
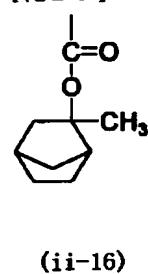
19

20



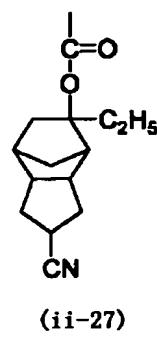
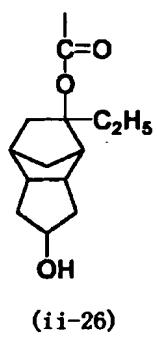
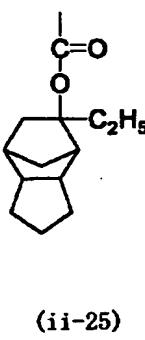
[0047]

[化20]



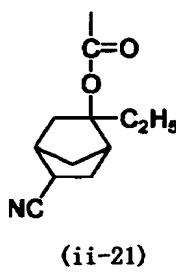
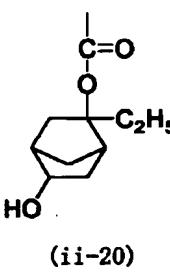
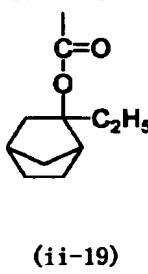
10

20



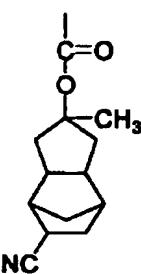
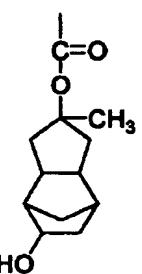
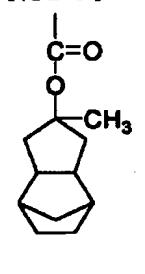
[0048]

[化21]



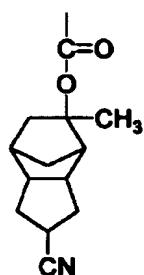
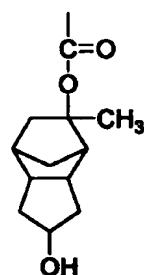
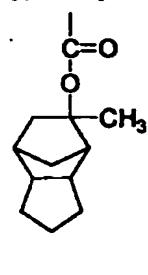
[0051]

[化24]



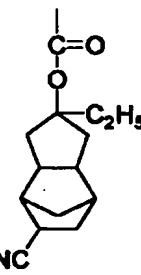
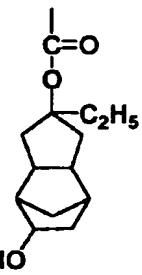
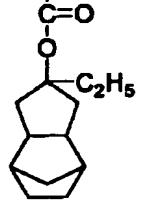
[0049]

[化22]



[0052]

[化25]



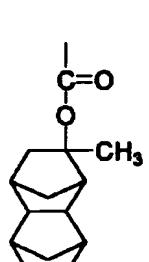
[0050]

[化23]

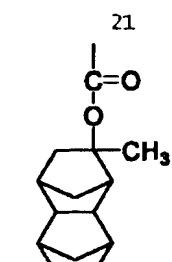
[0053]

[化26]

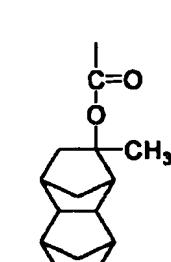
(12)



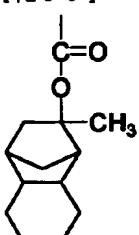
(ii-34)



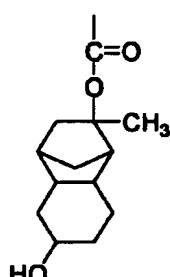
(ii-35)



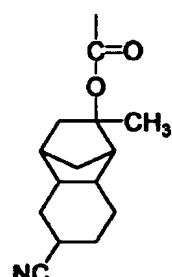
(ii-36)

[0057]
〔化30〕

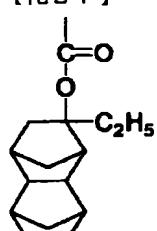
10



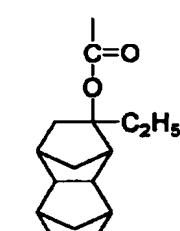
(ii-47)



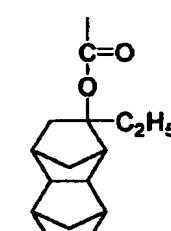
(ii-48)

[0054]
〔化27〕

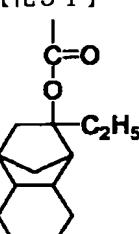
(ii-37)



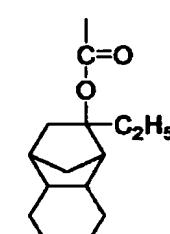
(ii-38)



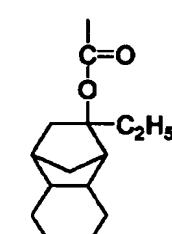
(ii-39)

[0058]
〔化31〕

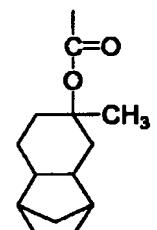
20



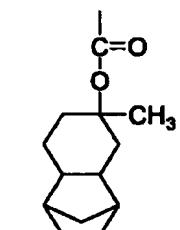
(ii-50)



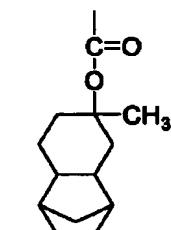
(ii-51)

[0055]
〔化28〕

(ii-40)



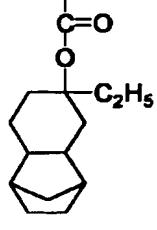
(ii-41)



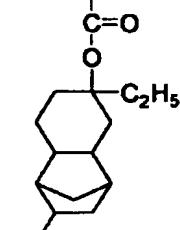
(ii-42)

[0059]
〔化32〕

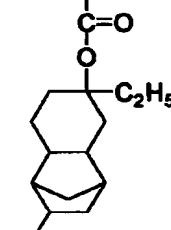
30

[0056]
〔化29〕

(ii-43)

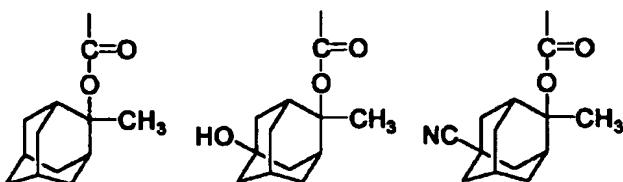


(ii-44)



(ii-45)

40

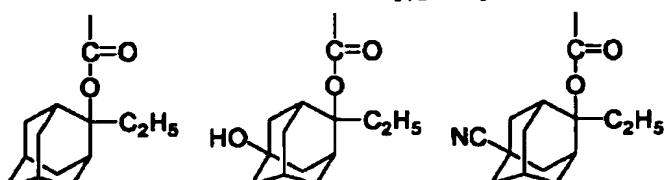


(ii-52)

(ii-53)

(ii-54)

【0060】



(ii-55)

(ii-56)

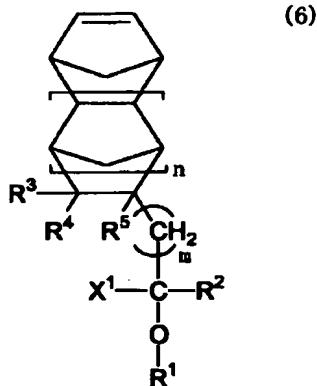
(ii-57)

【0061】これらの酸解離性基(ii)のうち、t-ブトキシカルボニル基、1-メチルシクロヘキシカルボニル基や、式(ii-1)、式(ii-2)、式(ii-10)、式(ii-11)、式(ii-13)、式(ii-14)、式(ii-16)、式(ii-17)、式(ii-22)、式(ii-23)、式(ii-34)、式(ii-35)、式(ii-40)、式(ii-41)、式(ii-52)または式(ii-53)で表される基等が好ましい。

【0062】樹脂(A1)、樹脂(A1-1)および樹脂(A1-2)における繰返し単位(I)を与える单量体としては、例えば、下記一般式(6)で表される化合物(以下、「ノルボルネン誘導体(α1)」という。)を挙げることができる。

【0063】

【化34】



(6)

【0064】[一般式(6)において、R¹、X¹およびR²は一般式(1)におけるそれぞれR¹、X¹およびR²と同義であり、R³、R⁴、R⁵、nおよびmは一般式(2)におけるそれぞれR³、R⁴、R⁵、nおよびmと同義である。]

【0065】ノルボルネン誘導体(α1)のうち、n=m=0の化合物の具体例としては、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-ヒドロキシエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン等を挙げることができる。

2. 1] ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-メチル-1-ヒドロキシエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-メチル-1-メトキシエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-メトキシエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-メチルカルボニルオキシエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-メチルカルボニルオキシエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-メチルカルボニルオキシエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-メチルカルボニルオキシエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-メチルカルボニルオキシエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-メチルカルボニルオキシエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン等を挙げることができる。

【0066】また、ノルボルネン誘導体(α1)のうち、n=0およびm=1の化合物の具体例としては、5-(2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2-トリフルオロメチル-2-メチル-2-ヒドロキシエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、50 シエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

5-(2-トリフルオロメチル-2-メトキシエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2-トリフルオロメチル-2-メチル-2-メトキシエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-メトキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-[2-トリフルオロメチル-2-メチルカルボニルオキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-[2-トリフルオロメチル-2-メチルカルボニルオキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-[2-トリフルオロメチル-2-メチルカルボニルオキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-[2-トリフルオロメチル-2-メチルカルボニルオキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-[2-トリフルオロメチル-2-t-ブトキシカルボニルオキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-[2-トリフルオロメチル-2-t-ブトキシカルボニルオキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-[2-トリフルオロメチル-2-t-ブトキシカルボニルオキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン等を挙げることができる。

[0067]また、ノルボルネン誘導体(α 1)のうち、 $n=1$ および $m=0$ の化合物の具体例としては、8-(2,2,2-トリフルオロ-1-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-(2,2,2-トリフルオロ-1-メトキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-(2,2,2-トリフルオロ-1-メチル-1-メトキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-(2,2,2-トリフルオロ-1-メチルカルボニルオキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-(2,2,2-トリフルオロ-1-メチルカルボニルオキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-(2,2,2-トリフルオロ-1-メチルカルボニルオキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-(2,2,2-トリフルオロ-1-メチルカルボニルオキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-(2,2,2-トリフルオロ-1-メチルカルボニルオキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-(2,2,2-トリフルオロ-1-メチルカルボニルオキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン等を挙げることができる。

[0068]また、ノルボルネン誘導体(α 1)のうち、 $n=1$ および $m=1$ の化合物の具体例としては、8-(2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-(2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-(2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-(2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-(2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-(2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-(2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-(2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-(2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン等を挙げることができる。

[0069]これらのノルボルネン誘導体(α 1)のうち、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-メトキシエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-メチルカルボニルオキシエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-メチルカルボニルオキシエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン等を挙げることができる。

[0070]これらは、ノルボルネン誘導体(α 1)のうち、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-メトキシエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-メチルカルボニルオキシエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン等を挙げることができる。

ニルオキシエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-メトキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-メチカルボニルオキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-t-ブトキシカルボニルオキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エ

ン。
【0070】8-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-メトキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-メチカルボニルオキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-t-ブトキシカルボニルオキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-(2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-t-ブトキシカルボニルオキシエチル]テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン等が好ましい。ノルボルネン誘導体(α1)は、American Chemical Society Symposium(1998)において、Hirosi Ito により発表された方法(予稿集208~211頁参照)により合成することができる。

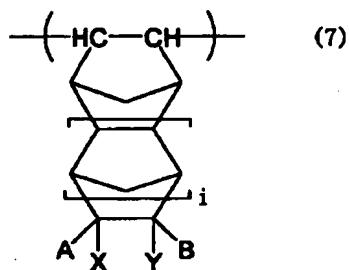
【0071】また、樹脂(A1-1)および樹脂(A1-2)における繰返し単位(II)を与える单量体は、無水マレイン酸からなる。無水マレイン酸は、ノルボルネン誘導体(α1)および後述するノルボルネン、ノルボルネン誘導体(β-1)や他のノルボルネン誘導体との共重合性が高く、無水マレイン酸を共重合させることにより、樹脂(A1-1)および樹脂(A1-2)の分子量を所望の値にまで大きくすることができます。また、樹脂(A1-2)における繰返し単位(III)を与える单量体は、(メタ)アクリル酸中のカルボキシル基を、酸解離性基(ii)に変換した化合物からなる。樹脂(A1-2)において、繰返し単位(III)は、単独でまたは2種以上が存

在することができる。

【0072】樹脂(A1)、樹脂(A1-1)および樹脂(A1-2)は、前記繰返し単位(I)、繰返し単位(II)および繰返し単位(III)以外の繰返し単位(以下、「他の繰返し単位(a)」といふ。)を1種以上有することができる。他の繰返し単位(a)としては、例えば、下記一般式(7)で表される酸解離性基含有繰返し単位(以下、「繰返し単位(7)」といふ。)を挙げることができる。

【0073】

【化35】



【一般式(7)において、AおよびBは相互に独立に水素原子または酸の存在下で解離して酸性官能基を生じる炭素数20以下の酸解離性基を示し、かつAおよびBの少なくとも1つが該酸解離性基であり、XおよびYは相互に独立に水素原子または炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状の1価のアルキル基を示し、iは0~2の整数である。】

【0074】一般式(7)において、AおよびBの酸解離性基(以下、「酸解離性基(iii)」といふ。)としては、例えば、前記酸解離性(ii)のほか、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-ブロボキシカルボニル基、i-ブロボキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、2-メチルブロボキシカルボニル基、1-メチルブロボキシカルボニル基、n-ベンチルオキシカルボニル基、n-ヘキシルオキシカルボニル基、n-ヘプチルオキシカルボニル基、n-オクチルオキシカルボニル基、n-デシルオキシカルボニル基、シクロヘキシカルボニル基、シクロヘキシカルボニル基、4-t-ブチルシクロヘキシカルボニル基、シクロヘキシカルボニル基、シクロオクチルオキシカルボニル基等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基、4-t-ブチルフェノキシカルボニル基、1-ナフチルオキシカルボニル基等のアリーロキシカルボニル基；ベンジルオキシカルボニル基、4-t-ブチルベンジルオキシカルボニル基、フェニチルオキシカルボニル基、4-t-ブチルフェニチルオキシカルボニル基等のアラルキルオキシカルボニル基；

【0075】1-メトキシエトキシカルボニル基、1-エトキシエトキシカルボニル基、1-n-ブロボキシカルボニル基、シクロヘキシカルボニル基、シクロオクチルオキシカルボニル基等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基、4-t-ブチルフェノキシカルボニル基、1-ナフチルオキシカルボニル基等のアリーロキシカルボニル基；ベンジルオキシカルボニル基、4-t-ブチルベンジルオキシカルボニル基、フェニチルオキシカルボニル基、4-t-ブチルフェニチルオキシカルボニル基等のアラルキルオキシカルボニル基；

【0075】1-メトキシエトキシカルボニル基、1-n-ブロボキシカルボニル基、シクロヘキシカルボニル基、シクロオクチルオキシカルボニル基等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基、4-t-ブチルフェノキシカルボニル基、1-ナフチルオキシカルボニル基等のアリーロキシカルボニル基；ベンジルオキシカルボニル基、4-t-ブチルベンジルオキシカルボニル基、フェニチルオキシカルボニル基、4-t-ブチルフェニチルオキシカルボニル基等のアラルキルオキシカルボニル基；

トキシカルボニル基、 $1-i$ -ブロボキシエトキシカルボニル基、 $1-n$ -ブトキシエトキシカルボニル基、 $1-(2'-メチルプロポキシ)$ エトキシカルボニル基、 $1-(1'-メチルプロポキシ)$ エトキシカルボニル基、 $1-t$ -ブトキシエトキシカルボニル基、 $1-\text{シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル基}$ 、 $1-(4'-t-\text{ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル})$ エチル基等の直鎖状、分岐状もしくは環状の $1-\text{アルキルオキシエトキシカルボニル基}$ ； $1-\text{フェノキシエトキシカルボニル基}$ 、 $1-(4'-t-\text{ブチルフェノキシ})$ エトキシカルボニル基等の直鎖状、分岐状もしくは環状の $1-\text{アルキルオキシエトキシカルボニル基}$ ； $1-\text{フェネチルオキシエトキシカルボニル基}$ 、 $1-(1'-ナフチルオキシ)$ エトキシカルボニル基等の $1-\text{アリーロキシエトキシカルボニル基}$ ； $1-\text{ベンジルオキシエトキシカルボニル基}$ 、 $1-(4'-t-\text{ブチルベンジルオキシ})$ エトキシカルボニル基、 $1-\text{フェネチルオキシエトキシカルボニル基}$ 、 $1-(4'-t-\text{ブチルフェネチルオキシ})$ エトキシカルボニル基等の $1-\text{アラルキルオキシエトキシカルボニル基}$ ；

【0076】メトキシカルボニルメトキシカルボニル基、エトキシカルボニルメトキシカルボニル基、 n -ブロボキシカルボニルメトキシカルボニル基、 i -ブロボキシカルボニルメトキシカルボニル基、 n -ブトキシカルボニルメトキシカルボニル基、 $2-\text{メチルプロポキシカルボニルメトキシカルボニル基}$ 、 $1-\text{メチルプロポキシカルボニルメトキシカルボニル基}$ 、 $t-\text{ブトキシカルボニルメトキシカルボニル基}$ 、シクロヘキシルオキシカルボニルメトキシカルボニル基、 $4-t-\text{ブチルシクロヘキシルオキシカルボニルメトキシカルボニル基}$ 等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシカルボニルメトキシカルボニル基；メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、 n -ブロボキシカルボニルメチル基、 i -ブロボキシカルボニルメチル基、 n -ブトキシカルボニルメチル基、 $2-\text{メチルプロポキシカルボニルメチル基}$ 、 $1-\text{メチルプロポキシカルボニルメチル基}$ 、 $t-\text{ブトキシカルボニルメチル基}$ 、シクロヘキシルオキシカルボニルメチル基、 $4-t-\text{ブチルシクロヘキシルオキシカルボニルメチル基}$ 等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシカルボニルメチル基；フェノキシカルボニルメチル基、 $4-t-\text{ブチルフェノキシカルボニルメチル基}$ 、 $1-\text{ナフチルオキシカルボニルメチル基}$ 等のアリーロキシカルボニルメチル基；ベンジルオキシカルボニルメチル基、 $4-t-\text{ブチルベンジルオキシカルボニルメチル基}$ 、フェネチルオキシカルボニルメチル基、 $4-t-\text{ブチルフェネチルオキシカルボニルメチル基}$ 等のアラルキルオキシカルボニルメチル基；

【0077】 $2-\text{メトキシカルボニルエチル基}$ 、 $2-\text{エトキシカルボニルエチル基}$ 、 $2-n-\text{ブロボキシカルボニルエチル基}$ 、 $2-i-\text{ブロボキシカルボニルエチル基}$ 、 $2-n-\text{ブトキシカルボニルエチル基}$ 、 $2-(2'-\text{メチルプロポキシ})\text{カルボニルエチル基}$ 、 $2-(1'$

$-メチルプロポキシ)$ カルボニルエチル基、 $2-t-\text{ブトキシカルボニルエチル基}$ 、 $2-\text{シクロヘキシルオキシカルボニルエチル基}$ 、 $2-(4'-t-\text{ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル})$ エチル基等の直鎖状、分岐状もしくは環状の $2-\text{アルコキシカルボニルエチル基}$ ； $2-\text{フェノキシカルボニルエチル基}$ 、 $2-(4'-t-\text{ブチルフェノキシカルボニル})$ エチル基、 $2-(1'-ナフチルオキシカルボニル)$ エチル基等の $2-\text{アリーロキシカルボニルエチル基}$ ； $2-\text{ベンジルオキシカルボニル}$ エチル基、 $2-(4'-t-\text{ブチルベンジルオキシカルボニル})$ エチル基、 $2-\text{フェネチルオキシカルボニルエチル基}$ 、 $2-(4'-t-\text{ブチルフェネチルオキシカルボニル})$ エチル基等の $2-\text{アラルキルオキシカルボニルエチル基}$ や、テトラヒドロフラニルオキシカルボニル基、テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基等を挙げることができる。

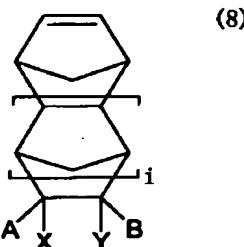
【0078】これらの酸解離性基(iii)のうち、 $t-\text{ブトキシカルボニル基}$ や、式(ii-1)、式(ii-2)、式(ii-10)、式(ii-11)、式(ii-13)、式(ii-14)、式(ii-16)、式(ii-17)、式(ii-22)、式(ii-23)、式(ii-34)、式(ii-35)、式(ii-40)、式(ii-41)、式(ii-52)または式(ii-53)で表される基のほか、基-COOR'〔但し、R'は炭素数1～19の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示す。〕または基-COOCH₂COOR''〔但し、R''は炭素数1～17の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示す。〕に相当するものが好ましい。

【0079】また、XおよびYの炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -ブロビル基、 i -ブロビル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、sec-ブチル基、 t -ブチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、特に、メチル基、エチル基等が好ましい。また、一般式(5)におけるiとしては、0または1が好ましい。

【0080】繰返し単位(7)を与える单量体としては、例えば、下記一般式(8)で表される化合物(以下、「ノルボルネン誘導体(β-1)」といふ。)を挙げることができる。

40 【0081】

【化36】



(8)

50 〔一般式(8)において、A、B、X、Yおよびiは一

31

般式(7)のそれぞれA、B、X、Yおよびiと同義である。】

〔0082〕ノルボルネン誘導体(β-1)としては、例えば、一般式(8)で、AおよびBの一方または両方が前記酸解離性基(ii)であり、AおよびBの残り、X並びにYが水素原子であり、iが0である各化合物；一般式(8)で、AおよびBの一方または両方が前記酸解離性基(ii)であり、AおよびBの残り、X並びにYが水素原子であり、iが1である各化合物のほか、5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-n-ブロボキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-n-ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2'-メチルブロボキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(1'-メチルブロボキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-t-ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-シクロヘンチルオキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(1'-メチルシクロヘンチルオキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(4'-t-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(1'-シクロヘキシルオキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-テトラヒドロビラニルオキカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
〔0083〕5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-エトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-n-ブロボキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-i-ブロボキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-n-ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-(2'-メチルブロボキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-(1'-メチルブロボキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-t-

-ブトキシカルボニルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-
2-エン、5-メチル-5-シクロヘキシカルボニルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-
メチル-5-(4'-t-ブチルシクロヘキシカルボニル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エ
ン、5-メチル-5-フェノキシカルボニルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-
(1'-エトキシエトキシカルボニル)ビシクロ[2.
2. 1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-(1'-
10 シクロヘキシカルオキシエトキシカルボニル)ビシクロ[2.
2. 1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-t-
ブトキシカルボニルメトキシカルボニルビシクロ[2.
2. 1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-テトラヒ
ドロフラニルオキシカルボニルビシクロ[2. 2. 1]
ヘプト-2-エン、5-メチル-5-テトラヒドロビラ
ニルオキシカルボニルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-
2-エン。
【084】5, 6-ジ(メトキシカルボニル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5, 6-ジ(エト
20 キシカルボニル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エ
ン、5, 6-ジ(n-ブロポキシカルボニル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5, 6-ジ(i-
ブロポキシカルボニル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-
2-エン、5, 6-ジ(n-ブトキシカルボニル)ビ
シクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5, 6-ジ
(2'-メチルブロポキシカルボニル)ビシクロ[2.
2. 1]ヘプト-2-エン、5, 6-ジ(1'-メチル
ブロポキシカルボニル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-
2-エン、5, 6-ジ(t-ブトキシカルボニル)ビ
30 シクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5, 6-ジ
(シクロベンチルオキシカルボニル)ビシクロ[2.
2. 1]ヘプト-2-エン、5, 6-ジ(1'-メチル
シクロベンチルオキシカルボニル)ビシクロ[2. 2.
1]ヘプト-2-エン、5, 6-ジ(シクロヘキシルオ
キシカルボニル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エ
ン、5, 6-ジ(1'-メチルシクロヘキシカルボニル)
ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エ
ン、5, 6-ジ(4'-t-ブチルシクロヘキシカルボニ
30 ル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エ
ン、5, 6-ジ(フェノキシカルボニル)ビシクロ[
2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5, 6-ジ(1'-エ
トキシエトキシカルボニル)ビシクロ[2. 2. 1]
ヘプト-2-エン、5, 6-ジ(1'-シクロヘキシルオ
キシエトキシカルボニル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘブ
ト-2-エン、5, 6-ジ(t-ブトキシカルボニルメ
トキシカルボニル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘブト-2
-エン、5, 6-ジ(テトラヒドロフラニルオキシカル
ボニル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘブト-2-エン、
5, 6-ジ(テトラヒドロビラニルオキシカルボニル)
40 ビシクロ[2. 2. 1]ヘブト-2-エン、

35

】ドデカ-3-エン、8, 9-ジ (フェノキシカルボニル) テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8, 9-ジ (1'-エトキシエトキシカルボニル) テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8, 9-ジ (1'-シクロヘキシリオキシエトキシカルボニル) テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8, 9-ジ (t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル) テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8, 9-ジ (テトラヒドロフラニルオキシカルボニル) テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8, 9-ジ (テトラヒドロピラニルオキシカルボニル) テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン等を挙げることができる。

【0088】これらのノルボルネン誘導体(β-1)のうち、一般式(8)で、AおよびBの一方または両方が、t-ブトキシカルボニル基、1-メチルシクロヘキシカルボニル基、あるいは前記式(ii-1)、式(ii-2)、式(ii-10)、式(ii-11)、式(ii-13)、式(ii-14)、式(ii-16)、式(ii-17)、式(ii-22)、式(ii-23)、式(ii-34)、式(ii-35)、式(ii-40)、式(ii-41)、式(ii-52)または式(ii-53)で表される基であり、AおよびBの残り、X並びにYが水素原子であり、iが0である化合物；一般式(8)で、AおよびBの一方または両方が、t-ブトキシカルボニル基、1-メチルシクロヘキシカルボニル基、あるいは前記式(ii-1)、式(ii-2)、式(ii-10)、式(ii-11)、式(ii-13)、式(ii-14)、式(ii-16)、式(ii-17)、式(ii-22)、式(ii-23)、式(ii-34)、式(ii-35)、式(ii-40)、式(ii-41)、式(ii-52)または式(ii-53)で表される基であり、AおよびBの残り、X並びにYが水素原子であり、iが1である化合物や、5、6-ジ(t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、8-メチル-8-t-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2.3}.1^{7.10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2.3}.1^{7.10}]ドデカ-3-エン等が好ましい。また、これらの好ましいノルボルネン誘導体(β-1)は、後述する樹脂(A2)における他の繰返し単位(b)を与える好ましい单量体として使用することができる。

【0089】繰返し単位(7)以外の他の繰返し単位
 (a)を与える单量体としては、例えば、ノルボルネン
 (即ち、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン)、
 5-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
 5-エチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
 5-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
 5-ヒドロキシメチルビシクロ[2.2.1]ヘブ

4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]ドデカ-3-エン、8, 9-ジクロロ-8, 9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]ドデカ-3-エン、8-(2', 2', 2')-トリフルオロカルボエトキシ)テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-(2', 2', 2')-トリフルオロカルボエトキシ)テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]ドデカ-3-エン等のノルボルネンあるいはその誘導体(以下、これらをまとめて「ノルボルネン系化合物(β-2)」といふ。);
【0091】ジシクロペントジエン、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2.6}]デカ-8-エン、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2.6}]デカ-3-エン、トリシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}]ウンデカ-3-エン、トリシクロ[6. 2. 1. 0^{1.8}]ウンデカ-9-エン、トリシクロ[6. 2. 1. 0^{1.8}]ウンデカ-4-エン、テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}. 0^{1.6}]ドデカ-3-エン、8-メチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}. 0^{1.6}]ドデカ-3-エン、8-エチリデンテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.12}]ドデカ-3-エン、8-エチリデンテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}. 0^{1.6}]ドデカ-3-エン、ベンタシクロ[6. 5. 1. 1^{3.6}. 0^{2.7}. 0^{9.13}]ベンタデカ-4-エン、ベンタシクロ[7. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{9.12}. 0^{8.13}]ベンタデカ-3-エン等の他の脂環式不飽和化合物;

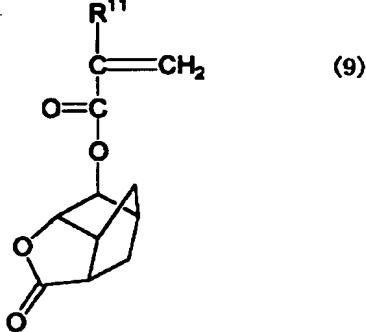
【0092】(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブロビル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-メチルブロビル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブロビル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシブロビル、(メタ)アクリル酸シクロブロビル、(メタ)アクリル酸シクロベンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキセニル、(メタ)アクリル酸4-メトキシシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-シクロブロビルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸2-シクロベンチルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸2-シクロヘキシルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸2-シクロヘキセニルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸2-(4'-メトキシシクロヘキシル)オキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸ノルボルニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸テトラシクロデカニル、(メタ)アクリル酸ジシクロベンテンニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸アダマンチルメチル、(メタ)アクリル酸1-メチルアダマンチル等の(メタ)アクリル酸エステル類; α-ヒドロキシメチルアクリル酸メチル、α-ヒドロキシメチルアクリル酸エチ

ル、α-ヒドロキシメチルアクリル酸n-ブロビル、α-ヒドロキシメチルアクリル酸n-ブチル等のα-ヒドロキシメチルアクリル酸エステル類;
【0093】α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-メトキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-エトキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-n-ブロボキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-i-ブロボキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-n-ブトキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-(2-メチルブロボキシ)カルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-(1-メチルブロボキシ)カルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-t-ブトキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-シクロヘキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-(4-t-ブチルシクロヘキシカルボキシ)カルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-フェノキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-(1-エトキシエトキシ)カルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-(1-シクロヘキシカルボキシエトキシ)カルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-テトラヒドロフラニルオキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、
【0094】α-メトキシカルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-エトキシカルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-n-ブロボキシカルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-i-ブロボキシカルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-n-ブトキシカルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-(2-メチルブロボキシ)カルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-(1-メチルブロボキシ)カルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-t-ブトキシカルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-シクロヘキシカルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-(4-t-ブチルシクロヘキシカルボキシ)カルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-フェノキシカルボニル-β

- (メタ) アクリロイルオキシ- α -ブチロラクトン、
 α - (1-エトキシエトキシ) カルボニル- β - (メタ) アクリロイルオキシ- α -ブチロラクトン、 α - (1-シクロヘキシルオキシエトキシ) カルボニル- β - (メタ) アクリロイルオキシ- α -ブチロラクトン、 α -t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル- β - (メタ) アクリロイルオキシ- α -ブチロラクトン、 α -テトラヒドロフラニルオキシカルボニル- β - (メタ) アクリロイルオキシ- α -ブチロラクトン、 α -テトラヒドロピラニルオキシカルボニル- β - (メタ) アクリロイルオキシ- α -ブチロラクトン等の酸解離性基を有する (メタ) アクリロイルオキシラクトン化合物；【0095】 α - (メタ) アクリロイルオキシ- α -ブチロラクトン、 α - (メタ) アクリロイルオキシ- β -フルオロ- α -ブチロラクトン、 α - (メタ) アクリロイルオキシ- β -ヒドロキシ- α -ブチロラクトン、 α - (メタ) アクリロイルオキシ- β -メチル- α -ブチロラクトン、 α - (メタ) アクリロイルオキシ- β -メチル- α -ブチロラクトン、 α -フルオロ- β - (メタ) アクリロイルオキシ- α -ブチロラクトン、 α -ヒドロキシ- β - (メタ) アクリロイルオキシ- α -ブチロラクトン、 α -メチル- β - (メタ) アクリロイルオキシ- α -ブチロラクトン、 α -エチル- β - (メタ) アクリロイルオキシ- α -ブチロラクトン、 α -メトキシ- β - (メタ) アクリロイルオキシ- α -ブチロラクトン、 α - (メタ) アクリロイルオキシ- δ -メバロノラクトン等の酸解離性基をもたない (メタ) アクリロイルオキシラクトン化合物；

【0096】下記一般式(9)で表される化合物；

【化37】



〔一般式(9)において、R¹¹は水素原子またはメチル基を示す。〕

【0097】酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類；(メタ)アクリロニトリ

- ル、 α -クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル等の不飽和ニトリル化合物；(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等の不飽和アミド化合物；N-ビニル- ε -カプロラクタム、N-ビニルビロリドン、ビニルビリジン、ビニルイミダゾール等の他の含窒素ビニル化合物；(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和カルボン酸(無水物)類；(メタ)アクリル酸2-カルボキシエチル、(メタ)アクリル酸2-カルボキシプロビル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシプロビル、(メタ)アクリル酸4-カルボキシプロビル、(メタ)アクリル酸4-カルボキシシクロヘキシリ、(メタ)アクリル酸カルボキシトリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸カルボキシテラシクロデカニル等の不飽和カルボン酸のカルボキシル基含有エステル類；前記不飽和カルボン酸や不飽和カルボン酸のカルボキシル基含有エステル類のカルボキシル基を、前記酸解離性基(i)に変換した化合物等の単官能性单量体や、【0098】メチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ビス(2-ヒドロキシプロビル)ベンゼンジ(メタ)アクリレート、1,3-ビス(2-ヒドロキシプロビル)ベンゼンジ(メタ)アクリレート、1,2-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカニルジメチロールジ(メタ)アクリレート等の多官能性单量体を挙げることができる。
- 【0099】樹脂(A1)において、繰返し単位(I)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、1~100モル%、好ましくは1~90モル%、さらに好ましくは5~80モル%である。この場合、繰返し単位(I)の含有率が1モル%未満では、得られる感放射線性樹脂組成物の現像性が低下する傾向がある。
- 【0100】樹脂(A1-1)において、繰返し単位(I)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、1~50モル%、好ましくは1~40モル%、さらに好ましくは5~40モル%である。この場合、繰返し単位(I)の含有率が1モル%未満では、得られる感放射線性樹脂組成物の現像性が低下する傾向があり、一方50

41

モル%を超えると、レジストとしての解像度が低下する傾向がある。また、繰返し単位(II)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、1～50モル%、好ましくは5～50モル%、さらに好ましくは10～50モル%である。この場合、繰返し単位(II)の含有率が1モル%未満では、共重合性が低下し、また得られる感放射線性樹脂組成物の現像性が低下する傾向があり、一方50モル%を超えると、樹脂(A1-1)を製造する重合時に、繰返し単位(II)を与える单量体である無水マレイン酸が未反応のまま残留するおそれがあり、好ましくない。また、他の繰返し単位(a)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、40モル%以下、好ましくは30モル%以下である。

【0101】樹脂(A1-2)において、繰返し単位(I)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、1～50モル%、好ましくは5～50モル%、さらに好ましくは5～45モル%である。この場合、繰返し単位(I)の含有率が1モル%未満では、得られる感放射線性樹脂組成物の現像性が低下する傾向があり、一方50モル%を超えると、レジストとしての解像度が低下する傾向がある。また、繰返し単位(II)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、1～50モル%、好ましくは5～50モル%、さらに好ましくは5～45モル%である。この場合、繰返し単位(II)の含有率が1モル%未満では、得られる感放射線性樹脂組成物の現像性が低下する傾向があり、一方50モル%を超えると、レジストとしての解像度が低下する傾向がある。また、繰返し単位(III)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、1～60モル%、好ましくは5～60モル%、さらに好ましくは10～60モル%である。この場合、繰返し単位(III)の含有率が1モル%未満では、レジストとしての解像度が低下する傾向があり、一方60モル%を超えると、得られる感放射線性樹脂組成物の現像性が低下し、スカム等の現像残りが発生しやすくなる傾向がある。また、他の繰返し単位(a)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、40モル%以下、好ましくは30モル%以下である。

【0102】樹脂(A1)は、例えば、ノルボルネン誘導体(α 1)を、好ましくは、無水マレイン酸、あるいは無水マレイン酸および繰返し単位(III)を与える单量体と共に、場合によりさらに他の繰返し単位(a)を与える单量体の存在下で、ヒドロバーオキシド類、ジアルキルバーオキシド類、ジアシルバーオキシド類、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤を使用し、必要に応じて連鎖移動剤の存在下、適当な溶媒中で重合することにより製造することができる。前記重合に使用される溶媒としては、例えば、n-ペタン、n-ヘキサン、n-ヘブタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等のアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘブタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；

42

ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；クロロブタン類、プロモヘキサン類、ジクロロエタン類、ヘキサメチレンジブロミド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類等を挙げることができる。これらの溶媒は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

10 また、前記重合における反応温度は、通常、40～120°C、好ましくは50～90°Cであり、反応時間は、通常、1～48時間、好ましくは1～24時間である。

【0103】本発明における樹脂(A1)は、ハログン、金属等の不純物が少ないほど好ましく、それにより、レジストとしての感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等をさらに改善することができる。樹脂(A1)の精製法としては、例えば、水洗、液々抽出等の化学的精製法や、これらの化学的精製法と限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法との組み合わせ等を挙げることができる。

【0104】次に、樹脂(A2)について説明する。一般式(5)において、R^o、R^gおよびR^{1°}の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-ブロビル基、i-ブロビル基、n-ブチル基、2-メチルブロビル基、1-メチルブロビル基、t-ブチル基等を挙げることができる。また、R^o、R^gおよびR^{1°}の1価の酸素原子含有極性基としては、例えば、ヒドロキシル基；カルボキシル基；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシ-n-ブロビル基、2-ヒドロキシ-n-ブロビル基、3-ヒドロキシ-n-ブロビル基、1-ヒドロキシ-n-ブチル基、2-ヒドロキシ-n-ブチル基、3-ヒドロキシ-n-ブチル基、4-ヒドロキシ-n-ブチル基等の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n-ブロボキシ基、i-ブロボキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルブロボキシ基、1-メチルブロボキシ基、t-ブトキシ基等の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基等を挙げることができる。これらの酸素原子含有極性基のうち、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、メトキシ基、エトキシ基等が好ましい。

30 【0105】また、R^o、R^gおよびR^{1°}の1価の窒素原子含有極性基としては、例えば、シアノ基；シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、1-シアノ-n-ブロビル基、2-シアノ-n-ブロビル基、3-シアノ-n-ブロビル基、1-シアノ-n-ブチル基、2-シアノ-n-ブチル基、3-シアノ-n-ブチル基、4-シアノ-n-ブチル基等の炭素数2～5の直鎖状もしくは分岐状のシアノアルキル基；等を挙げ

40 50

ることができる。これらの窒素原子含有極性基のうち、シアノ基、シアノメチル基、1-シアノエチル基等が好ましい。

【0106】一般式(5)におけるR^o、R^oおよびR¹⁰としてはそれぞれ、水素原子、メチル基、エチル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、メトキシ基、エトキシ基、シアノ基、シアノメチル基、1-シアノエチル基等が好ましい。また、一般式(5)におけるnおよびmとしてはそれぞれ、0または1が好ましい。樹脂(A2)において、構造単位(IV)は、単独でまたは2種以上が存在することができる。

【0107】樹脂(A2)において、構造単位(IV)は、例えば、ノルボルネン誘導体(α1)を表す一般式(6)におけるR³、R⁴およびR⁵をそれぞれR^o、R^oおよびR¹⁰に置き換えた化合物(以下、「ノルボルネン誘導体(α2)」といふ。)を、後述するメタセシス触媒による閉環重合することにより形成することができる。また、樹脂(A2)は、メタセシス触媒による開環重合することにより形成される他の構造単位(以下、「他の構造単位(b)」といふ。)を1種以上有することができる。他の構造単位(b)を与える单量体としては、例えば、樹脂(A1)について挙げたノルボルネン誘導体(β-1)、ノルボルネン系化合物(β-2)や他の脂環式不飽和化合物と同様の化合物等を挙げることができる。

【0108】樹脂(A2)において、構造単位(IV)の含有率は、全構造単位に対して、通常、1~10モル%、好ましくは5~90モル%、さらに好ましくは10~80モル%である。この場合、構造単位(IV)の含有率が1モル%未満では、得られる感放射線性樹脂組成物の現像性が低下する傾向がある。

【0109】樹脂(A2)は、例えば、ノルボルネン誘導体(α2)を、場合により、ノルボルネン誘導体(β-1)、ノルボルネン系化合物(β-2)、他の脂環式不飽和化合物等の開環共重合可能な化合物と共に、メタセシス触媒を使用し、適当な溶媒中で、開環(共)重合させることにより製造することができる。

【0110】前記メタセシス触媒は、通常、W、MoまたはReの化合物の群から選ばれる少なくとも1種(以下、「特定遷移金属化合物」といふ。)と、デミングの周期律表IA、IIA、IIIA、IVAあるいはIVB族金属の化合物からなり、金属-炭素結合または金属-水素結合を有する化合物の群から選ばれる少なくとも1種(以下、「特定有機金属化合物等」といふ。)との組み合せからなる。特定遷移金属化合物としては、例えば、W、MoまたはReのハロゲン化物、オキシハロゲン化物、アルコキシハロゲン化物、アルコキシド、カルボン酸塩、(オキシ)アセチルアセトナート、カルボニル錯体、アセトニトリル錯体、ヒドリド錯体や、これらの化合物の誘導体等を挙げることができる。これらの化合物

のうち、WまたはMoの化合物、より具体的にはWまたはMoのハロゲン化物、オキシハロゲン化物またはアルコキシハロゲン化物が、重合活性、実用性等の観点から好ましい。また、特定遷移金属化合物は、適当な錯化剤、例えば、トリフェニルホスフィン(P(C₆H₅)₃)、ビリジン(NC₆H₅)等により配位された化合物であることができる。

【0111】特定遷移金属化合物の具体例としては、WC₁、WC₁₃、WC₁₄、WBr₆、WF₆、WI₆、MoCl₁、MoCl₁₃、MoCl₁₄、ReCl₃、WOCl₁、WOCl₃、WOBr₃、MoOCl₃、MoOBr₃、ReOBr₃、WCl₂(OC₂H₅)₄、W(OC₂H₅)₄、MoCl₁(OC₂H₅)₂、Mo(OC₂H₅)₃、WO₂(acac)₂(但し、acacはアセチルアセトナート残基を示す。)、MoO₂(acac)₂、W(OCOR)₃(但し、OCORはカルボン酸残基を示す。)、Mo(OCOR)₃、W(CO)₆、Mo(CO)₆、Re₂(CO)₁₀、WCl₁、P(C₆H₅)₃、MoCl₁、P(C₆H₅)₃、ReOBr₃、P(C₆H₅)₃、WCl₁、NC₆H₅、W(CO)₃、P(C₆H₅)₃、W(CO)₃、(CH₃CN)₃等を挙げることができる。これらの化合物のうち、特にWCl₁、MoCl₁、WCl₂(OC₂H₅)₄、MoCl₁(OC₂H₅)₂等が好ましい。前記特定遷移金属化合物は、単独でまたは2種以上を組み合せて使用することができる。また、メタセシス触媒を構成する特定遷移金属化合物成分は、重合系内で反応して特定遷移金属化合物を生成する2種以上の化合物の混合物として使用することもできる。

【0112】次に、特定有機金属化合物等の具体例としては、n-C₄H₉Li、n-C₄H₉Na、C₆H₅Na、CH₃MgI、C₂H₅MgBr、CH₃MgBr、n-C₄H₉MgCl、t-C₄H₉MgCl、CH₂=CHCH₂MgCl₁、(C₂H₅)₂Zn、(C₂H₅)₂Cd、CaZn(C₂H₅)₄、(CH₃)₃B、(C₂H₅)₃B、(n-C₄H₉)₃B、(CH₃)₃Al、(CH₃)₂AlCl、CH₃AlCl₂、(CH₃)₃Al₂Cl₃、(C₂H₅)₃Al、(C₂H₅)₃Al₂Cl₃、(C₂H₅)₂Al·O(C₂H₅)₂、(C₂H₅)₂AlCl₁、C₆H₅AlCl₂、(C₂H₅)₂AlH、(C₂H₅)₂AlOC₂H₅、(C₂H₅)₂AlCN、LiAl(C₂H₅)₂、(n-C₄H₉)₃Al、(i-C₄H₉)₃Al、(i-C₄H₉)₂AlH、(n-C₄H₉)₃Al、(n-C₄H₉)₃Al、(C₆H₅)₃Al、(CH₃)₄Sn、(n-C₄H₉)₄Sn、(C₆H₅)₃SnH、LiH、NaH、B₂H₆、NaBH₄、AlH₃、LiAlH₄、TiH₄等を挙げることができる。これらの化合物のうち、(CH₃)₃Al、(CH₃)₂AlCl、CH₃AlCl₂、(CH₃)₃Al₂Cl₃、(C₂H₅)₃Al、(C₂H₅)₂AlCl₁、C₂H₅AlCl₂、(C₂H₅)₂Al₂Cl₃、(C₂H₅)₂AlH、(C₂H₅)₂AlOC₂H₅、(C₂H₅)₂AlCN、(n-C₄H₉)₃Al、(i-C₄H₉)₃Al、(i-C₄H₉)₂AlH、(n-C₄H₉)₃Al、(n-C₄H₉)₃Al、(C₆H₅)₃Al等が好ましい。前記特定有機金属化合物等は、単独でまたは2種以上を組み合せて使用することができる。特定遷移金属化合物と特定有機金属化合物等との量的関係は、金属原子比として、通常、特定遷移金属化合物:特定有機金属化合物等が、通常、1:1~1:100、好ましくは1:2~1:50の範囲である。

【0113】前記特定遷移金属化合物と特定有機金属化合物等との組み合せからなる触媒には、触媒活性を高めるため、下記活性化剤①~④の1種以上をさらに添加す

ることもできる。

活性化剤①：B、BF₃、BCl₃、B(O-n-C₄H₉)₃、BF₃·O(CH₃)₂、BF₃·O(C₂H₅)₂、BF₃·O(n-C₄H₉)₂、BF₃·2C₆H₅OH、BF₃·2CH₃COOH、BF₃·CO(NH₂)₂、BF₃·N(C₂H₅OH)₃、BF₃·ビペリジン、BF₃·NH₂C₂H₅、B₂O₃、H₃B O₃等のほう素化合物；Si(OC₂H₅)₄、Si(Cl)₄等のけい素化合物。

活性化剤②：アルコール類、ヒドロバーオキシド類、ジアルキルバーオキシド類、ジアシリバーオキシド類、

活性化剤③：水、

活性化剤④：酸素、

活性化剤⑤：アルデヒド類、ケトン類等のカルボニル化合物や、それらのオリゴマーまたはポリマー、

活性化剤⑥：エチレンオキシド、エピクロロヒドリン、オキセタン等の環状エーテル類、

活性化剤⑦：N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；アニリン、モルホリン、ビペリジン等のアミン類；アゾベンゼン等のアゾ化合物、活性化剤⑧：N-ニトロソジメチルアミン、N-ニトロソジフェニルアミン等のN-ニトロ化合物、

活性化剤⑨：トリクロロメラミン、N-クロロスクシンイミド、フェニルスルフェニルクロリド等の窒素-塩素結合または硫黄-塩素結合を有する化合物。

これらの活性化剤と特定遷移金属化合物との量的関係は、使用される活性化剤の種類によって極めて多様に変化するため、一概には規定できないが、多くの場合、モル比として、活性化剤：特定遷移金属化合物が、通常、0.005:1~10:1、好ましくは0.05:1~3.0:1の範囲である。

【0114】前記開環（共）重合によって得られる樹脂（A2）の分子量は、メタセシス触媒の種類や濃度、重合温度、溶媒の種類や量、モノマー濃度等の反応条件を変えることにより調節することができるが、適当な分子量調節剤を反応系に適量添加して調節することができる。前記分子量調節剤としては、例えば、エチレン、ブロビレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等のα-オレフィン類；1,3-ブタジエン、1,4-ペンタジエン等のα,ω-ジオレフィン類；スチレン、α-メチルスチレン等のビニル芳香族化合物；アセチレン類；塩化アリル、酢酸アリル、トリメチルアリコキシラン等の極性アリル化合物等を挙げることができる。

これらの分子量調節剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。分子量調節剤の使用量は、全モノマー1モルに対して、通常、0.005~2モル、好ましくは0.02~1.0モル、さらに好ましくは0.03~0.7モルである。また、開環（共）重合に使用される溶媒としては、例えば、n-ペントン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等のアルカン類；シクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシリソ、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；クロロブタン、ブロモヘキサン、ジクロロエタン、ヘキサメチレンジプロミド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、ブロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類等を挙げることができる。これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

10 【0115】本発明における樹脂（A2）としては、放射線に対する透明性の観点から、炭素・炭素不飽和結合の少ないものが好ましい。このような樹脂（A2）は、例えば、前記開環（共）重合における適宜の段階で、あるいは該開環（共）重合に続いて、水素付加、水付加、ハロゲン付加、ハロゲン化水素付加等の付加反応を行うことによって得ることができ、特に水素付加反応させることにより得られる前記樹脂（A2）が好ましい。前記水素付加させた樹脂（A2）における水素付加率は、好ましくは70%以上、さらに好ましくは90%以上、特に好ましくは100%である。前記水素付加反応に使用される触媒としては、例えば、通常のオレフィン性化合物の水素付加反応に用いられているものを使用することができる。このような水素付加触媒のうち、不均一系触媒としては、例えば、Pd、Pt、Ni、Rh、Ru等の貴金属を、カーボン、シリカ、アルミナ、チタニア等の担体に担持させた固体触媒等を挙げることができる。これらの不均一系触媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、均一系触媒としては、例えば、ナフテン酸ニッケル／トリエチルアルミニウム系、

30 ニッケルアセチルアセトナート／トリエチルアルミニウム系、オクテン酸コバルト／n-ブチルリチウム系、チタノセンジクロリド／ジエチルアルミニウムモノクロリド系や、酢酸ロジウム、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム等のロジウム系等を挙げることができる。これらの均一系触媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。前記水素付加触媒のうち、不均一系触媒が、反応活性が高く、反応後の触媒除去も容易であり、得られる樹脂（A2）の色調が優れる点で好ましい。水素付加反応は、通常、常圧～300気圧、好ましくは3～200気圧の水素ガス雰囲気下において、通常、0～200°C、好ましくは20～180°Cで実施することができる。

40 【0116】さらに、本発明における樹脂（A2）は、不純物が少ないほど好ましい。この不純物は、主に開環（共）重合に使用される触媒に由来するものであり、レジストとしての観点から特に考慮すべき不純物の例としては、ふっ素、塩素、臭素等のハロゲンや、デミングの周期律表IV族、V族、VI族、VII族およびVIII族の金属等を挙げることができる。この場合、樹脂（A2）中の残留ハロゲンの含有量を3ppm以下、特に2ppm以

下とし、また残留金属の含有量を300 ppm以下、特に100 ppm以下とすることが好ましく、さらに残留ハロゲンの含有量を3 ppm以下、特に2 ppm以下とし、かつ残留金属の含有量を300 ppm以下、特に100 ppm以下とすることが好ましい。これらの不純物の含有量を前記値以下とすることにより、レジストとしての感度、解像度、プロセス安定性等に加え、本発明の感放射線性樹脂組成物を用いて半導体を製造する際の歩留り等がさらに改善される。樹脂(A2)中の不純物を低減する方法としては、残留ハロゲンの場合、①樹脂溶液の純水による洗浄あるいは液々抽出、②樹脂溶液の純水による洗浄あるいは液々抽出と限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法との組み合わせや、③これらの方法で純水の代わりにアルカリ性水溶液あるいは酸性水溶液を使用する方法等を挙げることができる。また、残留金属の場合は、前記①～③の方法と同様の方法に加えて、④樹脂を、酸化、還元、配位子交換、対イオン交換等により処理して、樹脂中の残留金属の溶剤あるいは水への溶解性を著しく高めてから、前記①～③の方法で処理する方法等を挙げることができる。これらの不純物を低減する処理は、樹脂(A2)を製造する開環(共)重合後の適宜の段階で実施することができる。

【0117】本発明における樹脂(A)は酸解離性基を有する。したがって、樹脂(A)中の構造(1)のR¹が酸解離性基(i)以外の基であるときは、例えば、ノルボルネン誘導体(α1)あるいはノルボルネン誘導体(α2)と共に重合させる单量体として、酸解離性基を有する他の单量体を使用することが必要である。なお、R¹が酸解離性基(i)であるときも、酸解離性基を有する他の单量体を共重合させてもよい。

【0118】樹脂(A)のゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「M_w」といふ。)は、通常、3,000～300,000、好ましくは4,000～200,000、さらに好ましくは5,000～100,000である。この場合、樹脂(A)のM_wが3,000未満では、レジストとしての耐熱性が低下する傾向があり、一方300,000を超えると、レジストとしての現像性が低下する傾向がある。また、樹脂(A)のM_wとゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算数平均分子量(以下、「M_n」といふ。)との比(M_w/M_n)は、通常、1～5、好ましくは1～3である。本発明において、樹脂(A)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0119】(B)成分

本発明における(B)成分は、露光により酸を発生する感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤(B)」といふ。)からなる。酸発生剤(B)は、露光により発生した酸の作用によって、樹脂(A)中に存在する酸解離性

基を解離させ、その結果レジスト被膜の露光部がアルカリ現像液に易溶性となり、ポジ型のレジストパターンを形成する作用を有するものである。このような酸発生剤(B)としては、例えば、オニウム塩化合物、ハロゲン含有化合物、シアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物等を挙げることができる。これらの酸発生剤(B)の例としては、下記のものを挙げができる。

- 【0120】オニウム塩化合物：オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩(テトラヒドロチオフェニウム塩を含む。)、ホスホニウム塩、シアゾニウム塩、ビリジニウム塩等を挙げができる。好ましいオニウム塩化合物の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネット、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネット、ジフェニルヨードニウムバーフルオロ-n-オクタンスルホネット、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネット、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネット、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムバーフルオロ-n-オクタンスルホネット、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネット、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネット、トリフェニルスルホニウムバーフルオロ-n-オクタンスルホネット、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネット、シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネット、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネット、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネット、1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネット、1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネット、4-シアノ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネット、4-ニトロ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネット、4-メチル-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネット、4-シアノ-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネット、4-ニトロ-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネット、4-メチル-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネット、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネット、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムバーフ
- 40
- 50

49

ルオロー-*n*-オクタンスルホネート、4-メトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、4-メトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムバーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、4-エトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、4-エトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムバーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、4-エトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-*n*-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、4-*n*-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムバーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、4-メトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、4-メトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムバーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、4-エトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、4-エトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムバーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、

【0122】4-(1'-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(1'-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-(1'-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムバーフルオロ-n-オクタンスルホネート、4-(2'-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2'-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-(2'-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-メトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムバーフルオロ-n-オクタンスルホネート、4-エトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロ

オフェニウムバーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(1'-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(1'-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(1'-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムバーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムバーフルオロ-n-オクタンスルホネート等を挙げることができる。

【0124】ハロゲン含有化合物：ハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等を挙げることができる。好ましいハロゲン含有化合物の具体例としては、フェニルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-メトキシフェニルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、1-ナフチルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等の(トリクロロメチル)-s-トリアジン誘導体や、1,1-ビス(4'-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタン等を挙げることができる。

ジアゾケトン化合物：ジアゾケトン化合物としては、例えば、1,3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等を挙げることができる。好ましいジアゾケトンの具体例としては、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリド、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1,1,1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等を挙げることができる。

【0125】スルホン化合物：スルホン化合物としては、例えば、 β -ケトスルホン、 β -スルホニルスルホンや、これらの化合物の α -ジアゾ化合物等を挙げることができる。好ましいスルホン化合物の具体例としては、4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン等を挙げることができる。

スルホン酸化合物：スルホン酸化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、アルキルスルホン酸イミド、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールス

ルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。好ましいスルホン酸化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリス(トリフルオロメタンスルホネート)、ニトロベンジル-9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、トリフルオロメタンスルホニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、バーフルオロ-n-オクタンスルホニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、N-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシイミドノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシイミドバーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート等を挙げることができる。

【0126】これらの酸発生剤(B)のうち、特に、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムバーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムバーフルオロ-n-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムバーフルオロ-n-オクタンスルホネート、シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

【0127】4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムバーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(1'-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(1'-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(1'-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムバーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムト

リフルオロメタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムバーフルオロ-n-オクタンスルホネート。

【0128】トリフルオロメタンスルホニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、バーフルオロ-n-オクタンスルホニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、N-ヒドロキシスクシミドトリフルオロメタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシミドノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシミドバーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート等が好ましい。

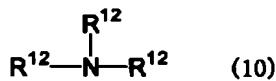
【0129】本発明において、酸発生剤(B)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。酸発生剤(B)の使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、樹脂(A)100重量部に対して、通常、0.1~10重量部、好ましくは0.5~7重量部である。この場合、酸発生剤(B)の使用量が0.1重量部未満では、感度および現像性が低下する傾向があり、一方10重量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

【0130】各種添加剤

本発明の感放射線性樹脂組成物には、露光により酸発生剤(B)から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。このような酸拡散制御剤を配合することにより、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性がさらに向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上するとともに、露光から現像処理までの引き置き時間(PED)の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物が得られる。酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式(10)

【0131】

【化38】



(一般式(10)において、各R¹²は相互に独立に水素原子、置換もしくは非置換の直鎖状、分岐状もしくは環

状のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のアラルキル基を示す。】

【0132】で表される化合物(以下、「含窒素化合物(イ)」という。)、同一分子内に窒素原子を2個有する化合物(以下、「含窒素化合物(ロ)」という。)、窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物や重合体(以下、これらをまとめて「含窒素化合物(ハ)」といいう。)、4級アンモニウムヒドロキシド化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0133】含窒素化合物(イ)としては、例えば、n-ヘキシリアルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン、シクロヘキシリアルアミン等のモノ(シクロ)アルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ベンチルアミン、ジ-n-ヘキシリアルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン、シクロヘキシリルメチルアミン、ジシクロヘキシリアルアミン等のジ(シクロ)アルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ベンチルアミン、トリ-n-ヘキシリアルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン、シクロヘキシリルジメチルアミン、ジシクロヘキシリルメチルアミン、トリシクロヘキシリルアミン等のトリ(シクロ)アルキルアミン類；アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類を挙げることができる。

【0134】含窒素化合物(ロ)としては、例えば、エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス(4'-アミノフェニル)プロパン、2-(3'-アミノフェニル)-2-(4'-アミノフェニル)プロパン、2-(4'-アミノフェニル)プロパン、2-(3'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4'-アミノフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1'-(4''-アミノフェニル)-1'-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1'-(4''-アミノフェニル)-1'-メチルエチル]ベンゼン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、ビス(2-ジエチルアミノエチル)エーテル等を挙げることができる。含窒素化合物(ハ)としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、2-ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体

等を挙げることができる。前記4級アンモニウムヒドロキシド化合物としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ブロビルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド等を挙げることができる。

【0135】前記アミド基含有化合物としては、例えば、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-オクチルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-ノニルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-デシルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジクロヘキシルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N,N-ジ-t-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N,N-ジ-t-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N,N-ジ-t-ブトキシカルボニル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラ-t-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,7-ジアミノヘプタン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,8-ジアミノオクタン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,9-ジアミノノナン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,10-ジアミノデカン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,12-ジアミノドデカン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N-t-ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N-t-ブトキシカルボニル-2-メチルベンズイミダゾール、N-t-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等のN-t-ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物のほか、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ビロリドン、N-メチルビロリドン等を挙げることができる。

【0136】前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリ-n-ブチルチオウレア等を挙げることができる。前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類；ビリジン、2-メチルビリジン、4-メチルビリジン、2-エチルビリジン、4-エチルビリジン、2-フェニルビリジン、4-フェニルビリジン、2-メチル-4-フェニルビリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-オキシキノリン、ア

クリジン等のビリジン類；ビペラジン、1-(2'-ヒドロキシエチル)ビペラジン等のビペラジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ビロリジン、ビペリジン、3-ビペリジノ-1,2-ブロバンジオール、モルホリン、4-メチルモルホリン、1,4-ジメチルビペラジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等を挙げができる。

【0137】これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物(イ)、含窒素化合物(ロ)、4級アンモニウムヒドロキシド化合物、含窒素複素環化合物等が好ましい。前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。酸拡散制御剤の配合量は、樹脂(A)100重量部に対して、通常、15重量部以下、好ましくは10重量部以下、さらに好ましくは5重量部以下である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満であると、プロセス条件によっては、レジストとしてのバターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

【0138】また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、ドライエッキング耐性、バターン形状、基板との接着性等をさらに改善する作用を示す、酸解離性有機基を有する脂環族添加剤を配合することができる。このような脂環族添加剤としては、例えば、1-アダマンタンカルボン酸t-ブチル、1-アダマンタンカルボン酸t-ブトキシカルボニルメチル、1,3-アダマンタンジカルボン酸ジ-t-ブチル、1-アダマンタン酢酸t-ブチル、1-アダマンタン酢酸t-ブトキシカルボニルメチル、1,3-アダマンタンジ酢酸ジ-t-ブチル等のアダマンタン誘導体類；デオキシコール酸t-ブチル、デオキシコール酸t-ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸2-エトキシエチル、デオキシコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、デオキシコール酸3-オキソシクロヘキシル、デオキシコール酸テトラヒドロビラニル、デオキシコール酸メバロノラクトンエステル等のデオキシコール酸エステル類；リトコール酸t-ブチル、リトコール酸t-ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸2-エトキシエチル、リトコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、リトコール酸3-オキソシクロヘキシル、リトコール酸テトラヒドロビラニル、リトコール酸メバロノラクトンエステル等のリトコール酸エステル類や、2,5-ジメチル-2,5-ジ(アダマンチカルボニルオキシ)ヘキサン等を挙げることができる。これらの脂環族添加剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。脂環族添加剤の配合量は、樹脂(A)100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。この場合、脂環族添加剤の配合量が50重量部を超えると、レジストとしての耐熱性が低下する傾向がある。

【0139】また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、塗布性、現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を配合することができる。前記界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンn-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンn-ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、KP341（信越化学工業（株）製）、ポリフローNo. 75、同No. 95（共栄社化学（株）製）、エフトップEF301、同EF303、同EF352（トーケムプロダクツ（株）製）、メガファックスF171、同F173（大日本インキ化学工業（株）製）、フローラードFC430、同FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106（旭硝子（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。界面活性剤の配合量は、樹脂（A）と酸発生剤（B）との合計100重量部に対して、通常、2重量部以下である。さらに、前記以外の添加剤としては、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

【0140】組成物溶液の調製

本発明の感放射線性樹脂組成物は、普通、その使用に際して、全固体分濃度が、通常、5～50重量%、好ましくは10～25重量%となるように、溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ヘキサン、4-メチル-2-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、3,3-ジメチル-2-ブタノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン等の直鎖状もしくは分歧状のケトン類；シクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、シクロヘキサン、2-メチルシクロヘキサン、2,6-ジメチルシクロヘキサン、イソホロン等の環状のケトン類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-ブロビルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-i-ブロビルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-s e c-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモ

ノアルキルエーテルアセテート類；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸n-ブロビル、2-ヒドロキシプロピオン酸i-ブロビル、2-ヒドロキシプロピオン酸i-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸s e c-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸t-ブチル等の2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等の3-アルコキシプロピオン酸アルキル類のほか、【0141】n-ブロビルアルコール、i-ブロビルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロヘキサンノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブロビルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブロビルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-ブロビルエーテルアセテート、ブロビレングリコールモノメチルエーテル、ブロビレングリコールモノエチルエーテル、ブロビレングリコールモノ-n-ブロビルエーテル、トルエン、キシレン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸n-ブロビル、酢酸n-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、N-メチルビロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジ-n-ヘキシリエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、カプロン酸、カブリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等を挙げることができる。【0142】これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができるが、就中、直鎖状もしくは分歧状のケトン類、環状のケトン類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類、3-アルコキシプロピオン酸アルキル類等が好ましい。【0143】レジストパターンの形成方法

本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に化学增幅型レジストとして有用である。前記化学增幅型レジストにおいては、露光により酸発生剤(B)から発生した酸の作用によって、樹脂(A)中の酸解離性基が解離して、酸性官能基、好ましくはカルボキシル基を生じ、その結果、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去され、ポジ型のレジストパターンが得られる。本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウェハー、アルミニウムで被覆されたウェハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め加熱処理(以下、「PB」という。)を行ったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。その際に使用される放射線としては、使用される酸発生剤の種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線等を適宜選定して使用されるが、ArFエキシマレーザー(波長193nm)あるいはKrFエキシマレーザー(波長248nm)が好ましい。本発明においては、露光後に加熱処理(以下、「PEB」という。)を行うことが好ましい。このPEBにより、樹脂(A)中の酸解離性有機基の解離反応が円滑に進行する。PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、通常、30~200°C、好ましくは50~170°Cである。

【0144】本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報等に開示されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくこともでき、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば特開平5-188598号公報等に開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。次いで、露光されたレジスト被膜を現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。現像に使用される現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-ブロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-ブロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ビロール、ビペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。前記アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10重量%以下である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度が10重量%を超えると、非露光部も現像液に溶解

するおそれがあり好ましくない。

【0145】また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば有機溶媒を添加することもできる。前記有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロヘキサン等の直鎖状、分岐状もしくは環状のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブロピルアルコール、i-ブロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロヘキサン、シクロヘキサノール、1,4-ヘキサンジオール、1,4-ヘキサンジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-アミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。有機溶媒の使用量は、アルカリ性水溶液に対して、100容量%以下が好ましい。この場合、有機溶媒の使用量が100容量%を超えると、現像性が低下して、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。また、アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ性水溶液からなる現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

【0146】
【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、部は、特記しない限り重量基準である。実施例および比較例における各測定・評価は、下記の要領で行った。

Mw：東ソー(株)製GPCカラム(G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本)を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40°Cの分析条件で、分散ポリスチレンを標準とするゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した。

放射線透過率：組成物溶液を石英ガラス上にスピンドルにより塗布し、90°Cに保持したホットプレート上で60秒間PBを行って形成した膜厚1μmのレジスト被膜について、波長193nmにおける吸光度から、放射線透過率を算出して、遠紫外線領域における透明性の尺度とした。

【0147】感度(実施例1~18および比較例1)：基板として、表面に膜厚520ÅのDeepUV30(ブルワー・サイエンス(BrewerScience)社製)膜を形成したシリコンウェハー(ARC)を用い、表1に示す各組成物溶液を、基板上にスピンドルにより塗布したのち、ホ

ットプレート上にて、表2に示す条件でPBを行って、膜厚0.4μmのレジスト被膜を形成した。次いで、(株)ニコン製ArFエキシマレーザー露光装置(レンズ開口数0.55、露光波長193nm)を用い、マスクバターンを介して露光した。その後、表2に示す条件でPEBを行ったのち、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(実施例1~18)または2.38×1/50重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(比較例1)により、25°Cで1分間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、線幅0.18μmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

感度(実施例19)：基板として、シブレー社製シリコンウェハー基板(AR-19)を用い、表1に示す組成物溶液を、基板上にスピンドルコートにより塗布したのち、ホットプレート上にて、表2に示す条件でPBを行って、膜厚0.4μmのレジスト被膜を形成した。次いで、露光装置としてISIミニステッパー(レンズ開口率0.60、露光波長193nm)を用い、マスクバターンを介して露光した。その後、表2に示す条件でPEBを行ったのち、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、25°Cで1分間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、線幅0.15μmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

[0148]解像度：最適露光量で解像される最小のレジストパターンの寸法を、解像度とした。

現像欠陥：光学顕微鏡により現像欠陥の有無および程度を観察し、さらにケー・エル・エー・テンコール(株)製のKLA欠陥検査装置を用いて、下記手順により評価した。

KLA欠陥検査装置を用いる評価手順：寸法0.15μm以上の欠陥を検出できるように感度を設定したKLA欠陥検査装置を用い、アレイモードにて観察して、比較用イメージとピクセル単位の重ね合わせにより生じる差異から抽出されるクラスターおよびアンクラスターのウェハー1枚当たりの欠陥総数を測定した。

パターン形状：線幅0.20μmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)の方形状断面の下辺寸法L₁と上下辺寸法L₂とを走査型電子顕微鏡により測定し、0.85≤L₁/L₂≤1を満足し、かつパターン形状が裾を引いていない場合を、パターン形状が“良好”であるとした。

[0149]〈単量体の合成〉

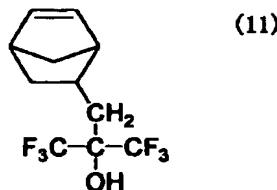
合成例1

内容積500ミリリットルのオートクレーブに、アルゴ

ン雰囲気下で、シクロペンタジエン22g、1,1-ビス(トリフルオロメチル)-3-ブテノール109gおよびハイドロキノン450mgを仕込み、170°Cで17時間加熱した。その後、反応溶液を蒸留して、下記式(11)で表される5-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン70gを得た。

[0150]

[化39]



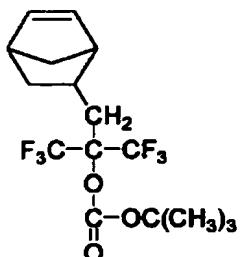
(11)

[0151]合成例2

内容積500ミリリットルの反応容器に、合成例1で得た5-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン10g、炭酸カリウム10g、テトラヒドロフラン40gおよび水20gを仕込んだのち、プロモ酢酸t-ブチル8gを加え、70°Cで6時間反応させた。その後、反応溶液を酢酸エチル200ミリリットルと混合して、水で洗浄したのち、溶媒を減圧留去して、粗生成物を得た。その後、粗生成物を減圧蒸留して、下記式(12)で表される5-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-t-ブトキカルボニルボニルオキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン7gを得た。

[0152]

[化40]



(12)

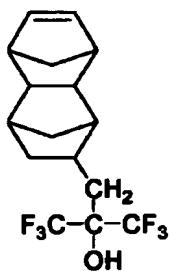
[0153]合成例3

内容積500ミリリットルのオートクレーブに、1,1-ビス(トリフルオロメチル)-3-ブテノール230g、ジシクロペンタジエン73gおよび2,6-ジ-t-ブチルバラクレゾール0.15gを仕込み、190°Cで12時間加熱した。その後、反応溶液を室温まで冷却したのち、蒸留精製して、下記式(13)で表される8-[2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル]テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン40gを得た。

[0154]

[化41]

(13)



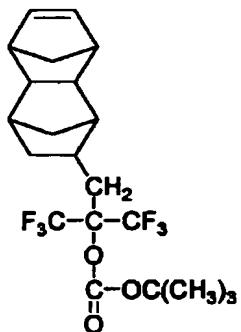
【0155】合成例4

5-[2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンに代えて、合成例3で得た8-(2, 2, 2-トリフルオロオロメチル-1-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン10gを用いた以外は、合成例2と同様にして、下記式(14)で表される8-[2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-t-ブトキシカルボニルオキシエチル]テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン6gを得た。

【0156】

【化42】

(14)



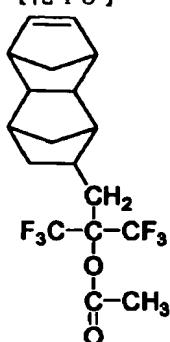
【0157】合成例5

合成例3で得た8-(2, 2, 2-トリフルオロオロ-1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン10gを、無水酢酸中で24時間還流したのち、蒸留精製して、下記式(15)で表される8-[2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-メチルカルボニルオキシエチル]テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン6gを得た。

【0158】

【化43】

(15)



【0159】〈樹脂(A)の合成〉

合成例6

内容積100ミリリットルの耐圧重合びんに、窒素雰囲気下で、1, 2-ジクロロエタン15ミリリットル、5-[2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン4.5gおよび5-[2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-t-ブトキシカルボニルオキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン2.4gを仕込んだのち、下記する方法により調製したバラジウム錯体触媒の溶液2ミリを加えて、30°Cで6時間重合した。その後、反応溶液を多量のメタノール中に投入して、樹脂を凝固させたのち、凝固した樹脂をろ過して、樹脂4.7gを得た。この樹脂は、下記式(16)に示す繰返し単位(I-1)と繰返し単位(I-2)との共重合モル比が65:35、Mwが6,000の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-1)とする。

-触媒の調製-

π -アリルバラジウムクロライドダイマー27mgを1, 2-ジクロロエタン1ミリリットルに溶かした溶液に、ヘキサフルオロアンチモン酸銀40mgを1, 2-ジクロロエタン1ミリリットルに溶かした溶液を加え、室温で1時間攪拌したのち、生成した塩化銀をろ別して、バラジウム錯体触媒の1, 2-ジクロロエタン溶液を得た。

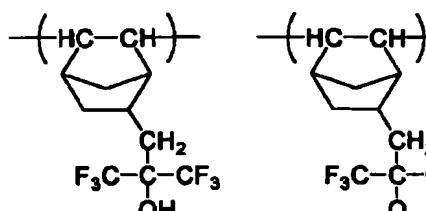
【0160】

【化44】

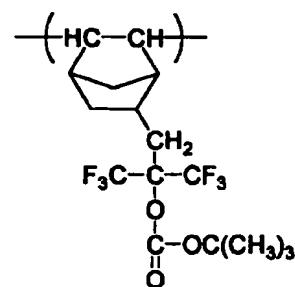
65

(34)

66



(I-1)



(I-2)

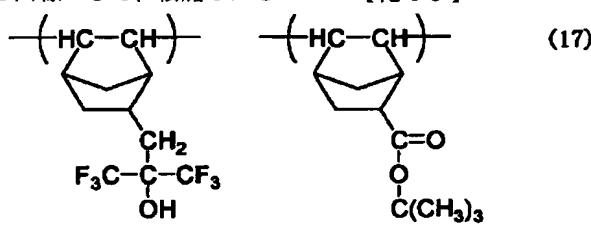
【0161】合成例7

単量体として、5-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン5.4gおよび5-t-ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン2.1gを用いた以外は、合成例6と同様にして、樹脂5.1*

* gを得た。この樹脂は、下記式(17)に示す繰返し単位(I-1)と繰返し単位(V-1)との共重合モル比が65:35、Mwが6,200の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-2)とする。

【0162】

【化45】



(I-1)

(V-1)

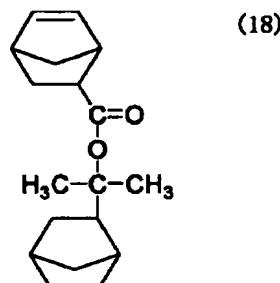
【0163】合成例8

単量体として、5-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン4.9gおよび下記式(18)で表される化合物2.6gを用いた以外は、合成例6と同様にして、樹脂4.9gを得た。この樹脂は、下記式(19)に示す繰返し単位(I-1)と繰返し単位(V-2)との共重合モル比が65:35、Mwが5,800の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-3)とする。

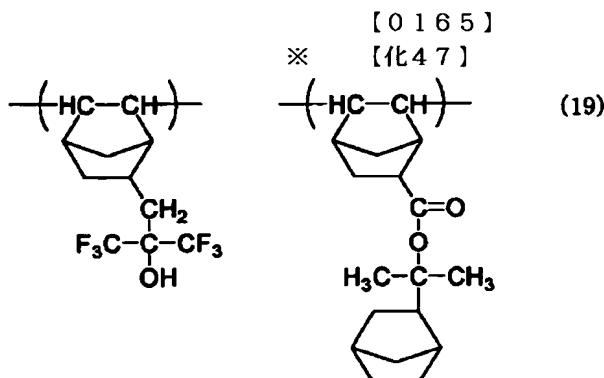
【0164】

【化46】

30



(18)

【0165】
【化47】

(I-1)

(V-2)

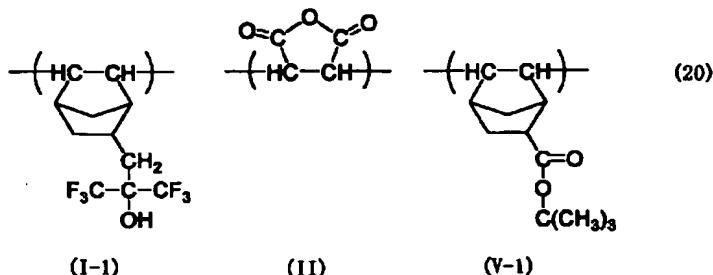
【0166】合成例9

内容積100ミリリットルのナスフラスコに、窒素雰囲

気下で、5-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト

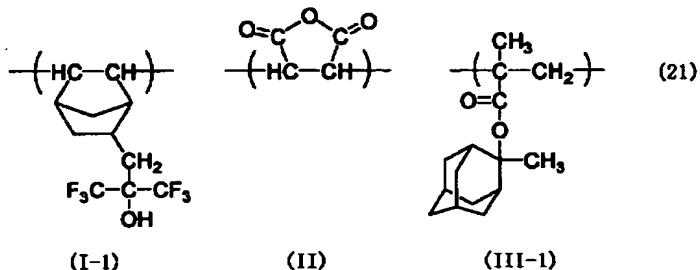
50

-2-エン12. 1g、5-t-ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン5. 7g、無水マレイン酸7. 2g、アゾビスイソブチロニトリル1. 5gおよびテトラヒドロフラン25gを仕込み、60°Cで8時間重合した。重合終了後、反応溶液を室温まで冷却して、多量のn-ヘキサン/i-イソプロパノール混合溶液中に投入して、樹脂を凝固させたのち、凝固した樹脂をろ過し、少量のn-ヘキサンで洗浄し、その後真*



【0168】合成例10

単量体として、5-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン12g、無水マレイン酸4.3gおよびメタクリル酸2-(2-メチル)アダマンチル8.7gを用いた以外は、合成例9と同様にして、樹脂19g※



【0170】合成例11

単量体として、5-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン11.5g、ノルボルネン1.3g、無水マレイン酸5.5gおよびメタクリル酸2-(2-メチル)アダマンチル6.6gを用いた以外は、合成例9と同様にして、樹脂21gを得た。この樹脂は、下記★

* 空乾燥して、樹脂20gを得た。この樹脂は、下記式(20)に示す繰返し単位(I-1)と繰返し単位(II)と繰返し単位(V-1)との共重合モル比が30:20:50、Mwが7,000の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-4)とする。

【0167】

【化48】

※を得た。この樹脂は、下記式(21)に示す繰返し単位(I-1)と繰返し単位(II)と繰返し単位(III-1)との共重合モル比が35:35:30、Mwが6,800の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-5)とする。

【0169】

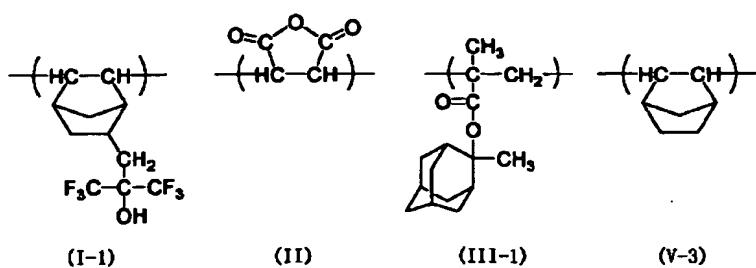
【化49】

★式(22)に示す繰返し単位(I-1)と繰返し単位(I)と繰返し単位(III-1)と繰返し単位(V-3)との共重合モル比が30:10:40:20、Mwが7,300の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-6)とする。

【0171】

【化50】

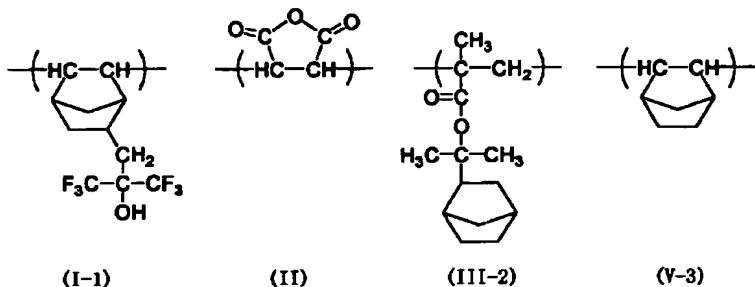
(22)



【0172】合成例12

50 単量体として、5-[2,2-ビス(トリフルオロメチ

ル) -2-ヒドロキシエチル] ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン1.8g、ノルボルネン1.4g、無水マレイン酸5.6gおよび2-(2'-メタクリロイルオキシ-2'-プロピル)ノルボルナン6.4gを用いた以外は、合成例9と同様にして、樹脂20gを得た。この樹脂は、下記式(23)に示す繰返し単位(I*



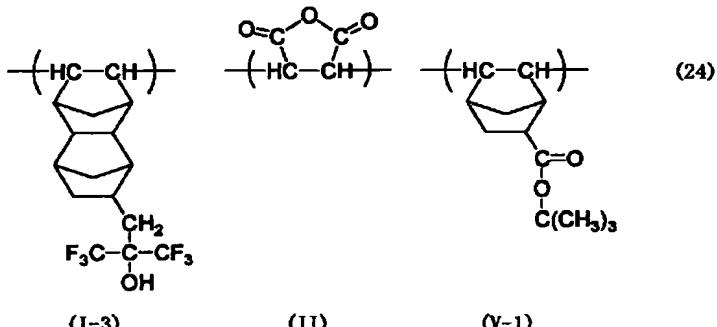
【0174】合成例13

単量体として、8-(2,2,2-トリフルオロオロ-1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン9.7g、5-t-ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン8.3gおよび無水マレイン酸7gを用いた以外は、合成例9と同様にして、樹脂2※

※1gを得た。この樹脂は、下記式(24)に示す繰返し単位(I-3)と繰返し単位(II)と繰返し単位(V-1)との共重合モル比が30:20:50、Mwが7,100の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-8)とする。

【0175】

【化52】



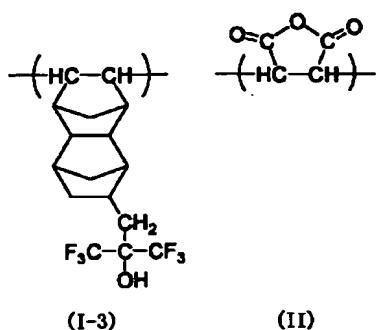
【0176】合成例14

単量体として、8-(2,2,2-トリフルオロオロ-1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン12.3g、ノルボルネン0.6g、無水マレイン酸4.2gおよび2-(2'-メタクリロイルオキシ-2'-プロピル)ノルボルナン8gを用いた以外は、合成例9と同様にして、樹脂22gを得た。この樹脂は、

下記式(25)に示す繰返し単位(I-3)と繰返し単位(II)と繰返し単位(III-2)と繰返し単位(V-3)との共重合モル比が30:10:40:20、Mwが6,500の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-9)とする。

【0177】

【化53】



(II)

(I-3)

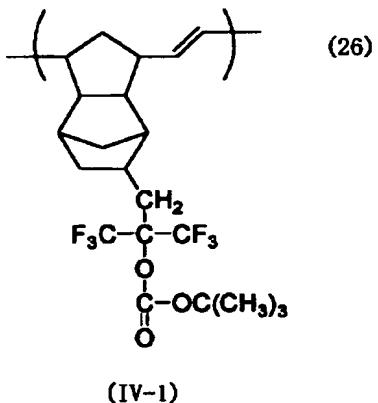
〔0178〕合成例15

①重合

攪拌機、還流冷却器および三方コックを備えたセバラブルフラスコに、窒素雰囲気下で、8-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-t-ブトキシカルボニルオキシエチル]テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン100重量部、1-ヘキセン(分子量調節剤)33重量部およびトルエン200重量部を仕込み、80°Cに加熱した。次いで、メタセシス触媒としてトリエチルアルミニウムのトルエン溶液(濃度1.5モル/リットル)0.17重量部と六塩化タングステンのトルエン溶液(濃度0.05モル/リットル)1.0重量部を加えて、攪拌下80°Cで3時間開環重合して、樹脂溶液を得た。この樹脂は、下記式(26)に示す繰返し単位(IV-1)からなり、Mwが12,000の重合体(収率67重量%)であった。この樹脂を、樹脂(A-10)とする。

(0179)

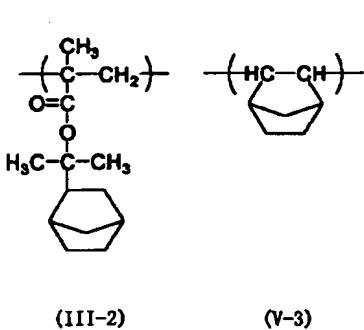
〔化5 4〕



(IV-1)

【0180】②水素付加

オートクレーブに、樹脂(A-10)400重量部、および水素付加触媒としてクロロヒドロカルボニルトリフェニルホスフィンルテニウム0.075重量部を仕込み、水素ガス圧力100kg/cm²・G、温度165℃の条件で、4時間処理して、水素付加反応を行った。次いで、別の反応容器に、得られた反応溶液400重量部とトルエン100重量部を仕込み、さらに乳酸0.71重



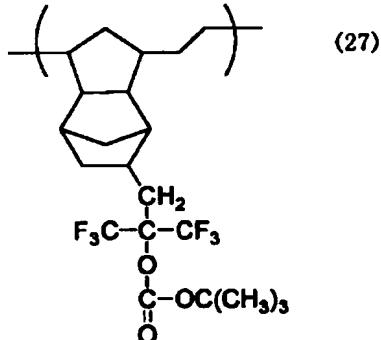
(V-3)

量部と水 1. 15 重量部を加えて、60°Cで30分間攪拌したのち、メタノール 260 重量部を添加し、60°Cでさらに1時間攪拌した。その後、反応溶液を室温まで冷却し、貧溶媒相（メタノール相）と良溶媒相（樹脂溶液相）とに分離させたのち、貧溶媒相のみを抜き出した。その後、抜き出したメタノールの4.5 重量%に相当するメタノールと 5.5 重量%に相当するトルエンとを、反応容器に添加して、60°Cで1時間攪拌した。その後、反応溶液を再び室温まで冷却して、貧溶媒相と良溶媒相とに分離させ、貧溶媒相のみを抜き出した。このメタノールによる抽出操作を数回繰返したのち、良溶媒相を分離し、良溶媒相から溶媒を留去して、樹脂を回収した。その後、この樹脂をテトラヒドロフランに再溶解したのち、多量のメタノールにより再凝固させ、凝固した樹脂を減圧下で乾燥して、樹脂を得た。この樹脂は、NMRスペクトルにより測定した水素付加率が 10.0 %であり、下記式 (27) に示す繰返し単位 (IV-2) からなる重合体であった。この樹脂を、樹脂 (A-11) とす

る。

101811

【花55】



(IV-2)

[0182] ③加水分解

フラスコに、樹脂(A-11)100重量部、プロピレン glycol モノエチルエーテル200重量部、蒸留水100重量部および p -トルエンスルホン酸1重量部を仕込み、窒素雰囲気中還流下で、8時間加水分解を行った。その後、反応溶液を室温まで冷却し、多量の水とトリエ

73

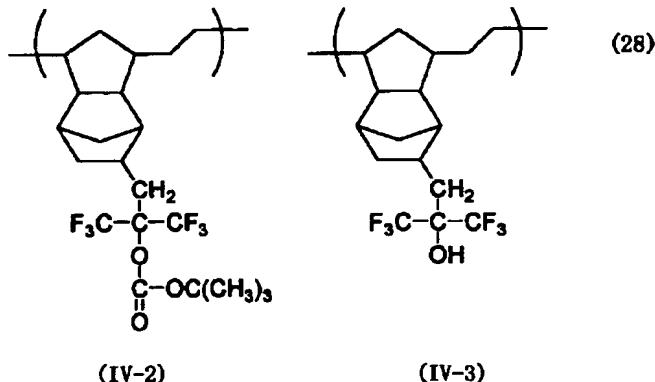
チルアミンを用いて中和したのち、酢酸エチルにより樹脂を抽出し、樹脂溶液相を水層が中性を示すまで水洗を繰り返した。その後、溶媒を留去して、樹脂を得た。この樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定した加水分解率が60%であり、下記式(28)に示す繰返し単位

74

* (IV-2) と繰返し単位 (IV-3) の共重合モル比が 4
0 : 6.0 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂 (A-1
2) とする。

[0183]

【化56】



【0184】合成例16

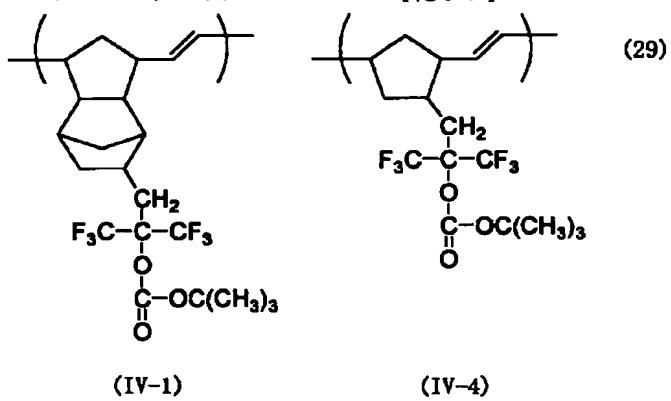
①重合

攪拌機、還流冷却器および三方コックを備えたセバラブルフラスコに、窒素雰囲気下で、8-[2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-t-ブトキシカルボニルオキシエチル]テトラシクロ[4.4.0.1^{2,3}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン60重量部、5-[2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-t-ブトキシカルボニルオキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン40重量部、1-ヘキセン(分子量調節剤)25重量部、1, 2-ジクロロエタン400重量部、およびメタセシス触媒としてトリエチルアルミニウムのクロロベ*

※ンゼン溶液（濃度1.5モル／リットル）0.6重量部と六塩化タンクス滕のクロロベンゼン溶液（濃度1.0モル／リットル）0.025モル／リットル）4重量部を仕込み、80°Cで3時間開環重合した。重合終了後、反応溶液に多量のメタノールを加えて樹脂を凝固させ、凝固した樹脂をろ過し、真空乾燥して、樹脂（収率92重量%）を得た。この樹脂は、下記式(29)に示す繰返し単位(IV-1)と繰返し単位(IV-4)との共重合モル比が50:50、M_wが13,000の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-13)とする。

[01851]

【化57】



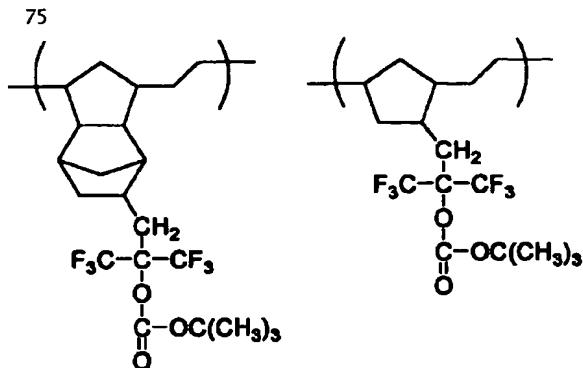
【0186】②水素付加

樹脂(A-13)を用い、合成例15と同様にして、水素付加反応を行なった。得られた樹脂は、赤外吸収スペクトルおよびNMRスペクトルにより測定した水素付加率が100%であり、下記式(30)に示す繰返し単位(IV)

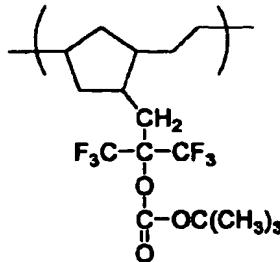
-2) と繰返し単位 (IV-5) とからなる共重合体であった。この樹脂を、樹脂 (A-14)とする。

[0187]

【化58】



(IV-2)



(30)

(IV-5)

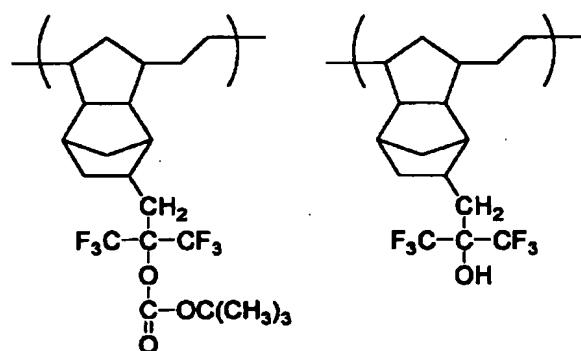
【0188】③加水分解

樹脂(A-14)を用い、合成例15と同様にして、加水分解反応を行った。得られた樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定した加水分解率が70%であり、下記式(31)に示す繰返し単位(IV-2)と繰返し単位(IV-3)と繰返し単位(IV-5)と繰返し単位(IV-6)との共重合モル比が13:37:17:33の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-15)とする。

【0189】

【化59】

(31)



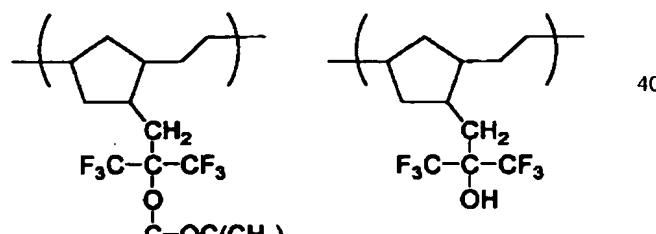
(IV-2)

(IV-3)

30

【0190】合成例17
①重合

単量体として、8-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-メチルカルボニルオキシエチル]テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン50重量部および5-t-ブトキシカルボニルビンシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン50重量部を用いた以外は、合成例16と同様にして、開環重合を行なって、樹脂を得た。この樹脂は、下記式(32)に示す繰返し単位(IV-7)と繰返し単位(V-4)との共重合モル比が40:60、Mwが13,000の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-16)とする。

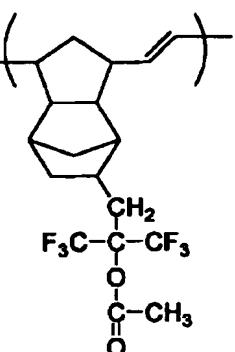
【0191】
【化60】

(IV-5)

(IV-6)

40

77

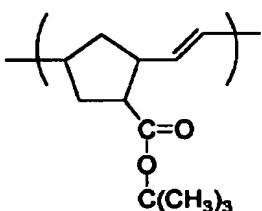


(IV-7)

〔0192〕②水素付加

樹脂(A-16)を用い、合成例15と同様にして、水素付加反応を行なった。得られた樹脂は、赤外吸収スペクトルおよびNMRスペクトルにより測定した水素付加率が100%であり、下記式(33)に示す繰返し単位(TV*)

78



(32)

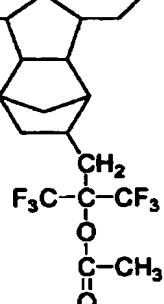
(V-4)

*-8) と繰返し単位 (V-5) とからなる共重合体であった。この樹脂を、樹脂 (A-17) とする。

[0193]

{1b.6.1}

1

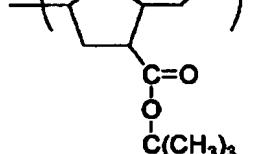


(IV-8)

〔0194〕③加水分解

フラスコに、樹脂(A-17)100重量部、テトラヒドロフラン500重量部および水酸化カリウム水溶液(濃度10モル/リットル)50重量部を仕込み、窒素雰囲気中還流下で、6時間加水分解を行った。その後、反応溶液を室温まで冷却し、多量の水とシュウ酸を用いて中和したのち、酢酸メチルにより樹脂を抽出し、樹脂溶液相を水層が中性を示すまで水洗を繰り返した。その後、溶※

(33)



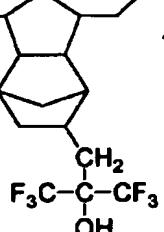
(V-5)

30※ 媒を留去して、樹脂を得た。得られた樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定したメチルカルボニルオキシ基の加水分解率が100%であり、下記式(34)に示す繰返し単位(IV-3)と繰返し単位(V-5)とからなる共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-18)とする。

[0195]

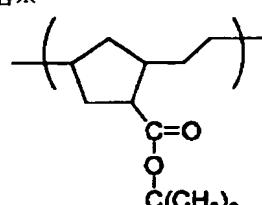
[化62]

1



(IV-3)

(34)

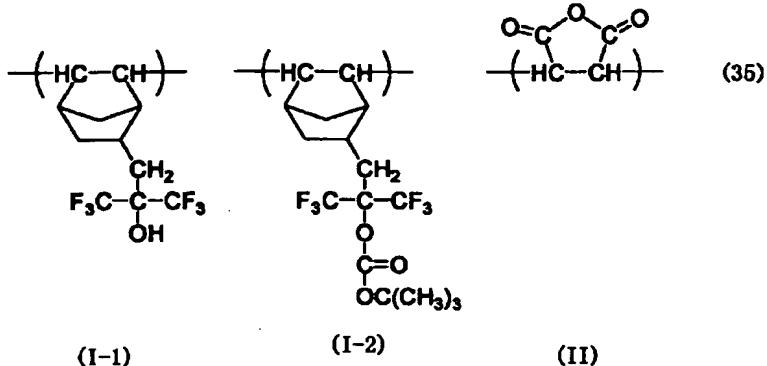


(V-5)

【0196】合成例18

单量体として、5-[2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-5-ヘプト-2-エン5, 8 1 g, 5-[2, 2-ビス(ト

リフルオロメチル) - 2 - t - プトキシカルボニルオキシエチル] ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト - 2 - エン 1 4. 00 g および無水マレイン酸 5. 19 g を用いた以外は、合成例 9 と同様にして、樹脂 16 g を得た。この樹脂は、下記式(35)に示す繰返し単位(I-1)と繰*



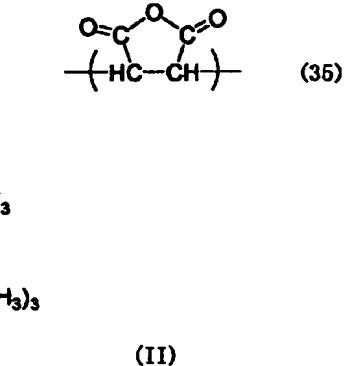
【0198】合成例 19

单量体として、8 - (2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - 1 - ヒドロキシエチル) テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドeka - 3 - エン 6. 83 g、5 - [2, 2 - ピス (トリフルオロメチル) - 2 - t - プトキシカルボニルオキシエチル] ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト - 2 - エン 13. 25 g および無水マレイン酸 4. 92 g を用いた以外は、合成例 9 ※

* 返し単位(I-2)と繰返し単位(II)との共重合モル比が 20 : 30 : 50、Mwが4, 500 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-19)とする。

【0197】

【化 63】



※ 同様にして、樹脂 17 g を得た。この樹脂は、下記式(36)に示す繰返し単位(I-3)と繰返し単位(I-2)と繰返し単位(II)との共重合モル比が 20 : 30 : 50、Mwが4, 200 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-20)とする。

【0199】

【化 64】

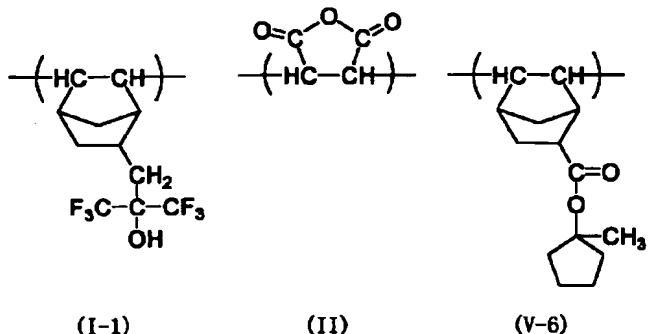
【0200】合成例 20

单量体として、5 - [2, 2 - ピス (トリフルオロメチル) - 2 - ヒドロキシエチル] ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト - 2 - エン 8. 07 g、無水マレイン酸 7. 21 g および 5 - (1 - メチルシクロヘンチルオキシカルボニル) ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト - 2 - エン 9. 72 g を用いた以外は、合成例 9 と同様にして、樹脂 20

g を得た。この樹脂は、下記式(37)に示す繰返し単位(I-1)と繰返し単位(II)と繰返し単位(V-6)との共重合モル比が 20 : 50 : 30、Mwが4, 800 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-21)とする。

【0201】

【化 65】



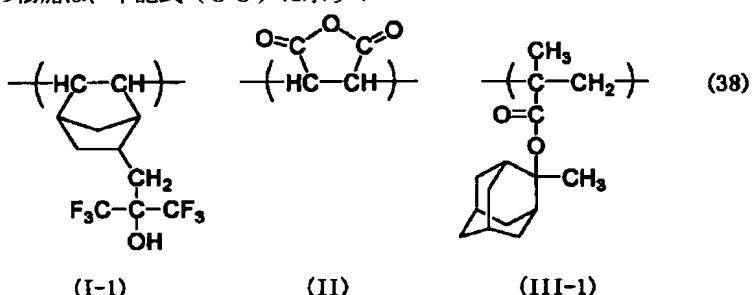
[0202] 合成例2.1

单量体として、5-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン7.67g、無水マレイン酸6.86gおよびメタクリル酸2-(2-メチル)アダマンチル10.47gを用いた以外は、合成例9と同様にして、樹脂16gを得た。この樹脂は、下記式(38)に示す。

* 繰返し単位(I-1)と繰返し単位(II)と繰返し単位(III-1)との共重合モル比が20:50:30、Mwが5,800の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-22)とする。

[0203]

【化66】

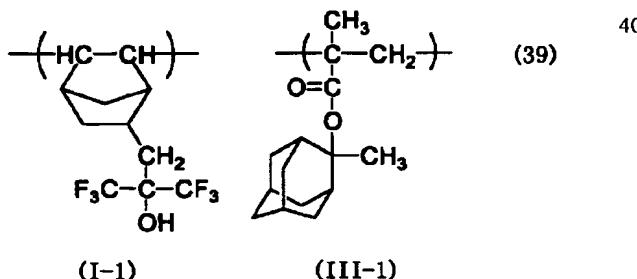


【0204】合成例22

単量体として、8-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン32.69gおよびメタクリル酸2-(2-メチル)アダマンチル17.31gを用いた以外は、合成例9と同様にして、樹脂18gを得た。この樹脂は、下記式(39)に示す繰返し単位(I-1)と繰返し単位(III-1)との共重合モル比が50:50、Mwが5,900の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-23)とする。

[0205]

〔化67〕



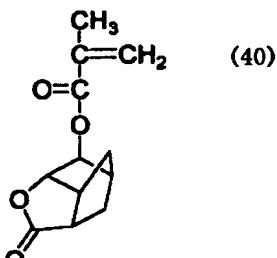
【0206】合成例23

単量体として、8-(2,2,2-トリフルオロ-1-

トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン24.50g、メタクリル酸2-(2-メチル)アダマンチル17.31gおよび下記式(40)で表される化合物8.29gを用いた以外は、合成例9と同様にして、樹脂20gを得た。この樹脂は、下記式(41)に示す繰返し単位(I-1)と繰返し単位(III-1)と繰返し単位(III-3)との共重合モル比が30:40:20、Mwが5,700の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-24)とする。

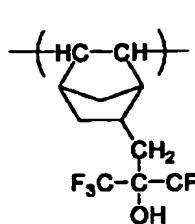
[9207]

[化68]

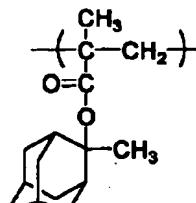


[0208]

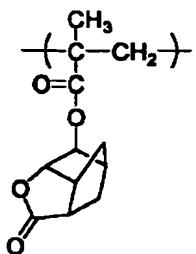
〔化69〕



(I-1)



(III-1)



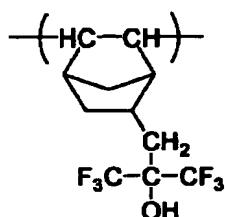
(III-3)

【0209】合成例24

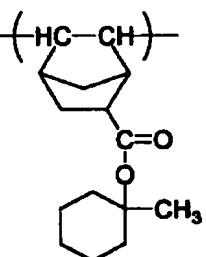
単量体として、5-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン5.53gおよび5-(1-メチル-1-シクロヘキシルオキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン4.47gを用いた以外は、合成例6と同様にして、樹脂7gを得た。この樹脂は、下記式(42)に示す繰返し単位(I-1)と繰返し単位(V-7)との共重合モル比が53:37、Mwが30,700、Mnが14,500の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-25)とする。

【0210】

【化70】



(I-1)



(42)

10 B-2: ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート
B-3: 1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

B-4: ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムバーフルオロ-n-オクタンスルホネート
B-5: ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド

20 B-6: 4-n-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムバーフルオロ-n-オクタンスルホネート

【0212】酸抵抗制御剤

C-1: トリ-n-オクチルアミン

C-2: 3-ビペリジノ-1,2-プロパンジオール

C-3: N-t-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン

C-4: N-t-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール

30 C-5: テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド他の添加剤

D-1: デオキシコール酸t-ブチル

D-2: 1,3-アダマンタンジカルボン酸ジ-t-ブチル

D-3: デオキシコール酸t-ブトキシカルボニルメチル

D-4: 2,5-ジメチル-2,5-ジ(アダマンチルカルボニルオキシ)ヘキサン

溶剤

40 E-1: 2-ヘプタノン

E-2: シクロヘキサン

E-3: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0213】

【表1】

【0211】

【実施例】実施例1～19および比較例1

表1に示す成分からなる各組成物溶液について、各評価を行った。評価結果を表3に示す。表1における樹脂(A-1)～(A-9)、(A-12)、(A-15)、(A-18)～(A-25)以外の成分は、下記の通りである。

他の樹脂

a-1: メタクリル酸t-ブチル/メタクリル酸メチル/メタクリル酸共重合体(共重合モル比=40/40/20、Mw=20,000)

酸発生剤(B)

B-1: トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

表 1

| | 樹脂 (部) | 酸発生剤(B) (部) | 酸拡散抑制剤 (部) | 他の添加剤 (部) | 溶剤 (部) |
|-------|-----------|------------------------|---------------|--------------|------------------------|
| 実施例1 | A-1 (90) | B-1 (2.0) | C-2 (0.05) | D-1 (10) | E-1 (430) E-2 (100) |
| 実施例2 | A-2 (90) | B-2 (2.0) | C-3 (0.10) | D-2 (10) | E-1 (430) E-2 (100) |
| 実施例3 | A-3 (90) | B-4 (3.0) | C-4 (0.10) | D-2 (10) | E-1 (430) E-2 (100) |
| 実施例4 | A-4 (90) | B-3 (3.5) | C-4 (0.10) | D-3 (10) | E-1 (430) E-2 (100) |
| 実施例5 | A-5 (90) | B-2 (3.0) | C-2 (0.05) | D-3 (10) | E-1 (430) E-2 (100) |
| 実施例6 | A-6 (90) | B-4 (3.0) | C-3 (0.10) | D-2 (10) | E-1 (430) E-2 (100) |
| 実施例7 | A-7 (90) | B-4 (3.0) B-5 (2.0) | C-3 (0.10) | D-3 (10) | E-1 (430) E-2 (100) |
| 実施例8 | A-8 (90) | B-2 (3.0) B-5 (2.0) | C-4 (0.10) | D-3 (10) | E-1 (430) E-2 (100) |
| 実施例9 | A-9 (90) | B-1 (2.0) | C-2 (0.05) | D-2 (10) | E-1 (430) E-2 (100) |
| 実施例10 | A-12 (90) | B-2 (3.0) | C-4 (0.10) | D-1 (10) | E-1 (430) E-2 (100) |

【0214】

* * 【表2】

表 1 (つづき)

| | 樹脂 (部) | 酸発生剤(B) (部) | 酸拡散抑制剤 (部) | 他の添加剤 (部) | 溶剤 (部) |
|-------|-----------|------------------------|--------------------------|--------------|------------------------|
| 実施例11 | A-15 (90) | B-4 (3.0) B-5 (2.0) | C-4 (0.10) | D-3 (10) | E-1 (430) E-2 (100) |
| 実施例12 | A-18 (90) | B-4 (3.0) | C-3 (0.05) C-4 (0.05) | D-2 (10) | E-1 (430) E-2 (100) |
| 実施例13 | A-18 (90) | B-4 (2.5) B-5 (2.5) | C-3 (0.20) | D-3 (10) | E-3 (430) E-2 (100) |
| 実施例14 | A-20 (90) | B-2 (3.0) B-5 (2.0) | C-3 (0.15) | D-3 (10) | E-3 (530) |
| 実施例15 | A-21 (90) | B-6 (3.0) | C-2 (0.20) | D-2 (10) | E-1 (430) E-2 (100) |
| 実施例16 | A-22 (90) | B-4 (2.5) B-5 (2.5) | C-2 (0.17) | D-2 (10) | E-3 (530) |
| 実施例17 | A-23 (90) | B-6 (2.5) | C-3 (0.30) | D-3 (10) | E-3 (530) |
| 実施例18 | A-24 (90) | B-3 (3.5) | C-1 (0.15) | D-2 (10) | E-1 (430) E-2 (100) |
| 実施例19 | A-25 (88) | B-4 (2.0) B-5 (1.5) | C-5 (0.28) | D-4 (12) | E-3 (530) |
| 比較例1 | a-1 (90) | B-1 (2.0) | C-1 (0.05) | D-1 (10) | E-1 (530) |

【0215】

【表3】

表 2

| | レジスト被膜 の膜厚(μm) | 基板 | P B | | PEB | |
|-------|-------------------|-------|---------|--------|---------|--------|
| | | | 温度 (°C) | 時間 (秒) | 温度 (°C) | 時間 (秒) |
| 実施例1 | 0.4 | ARC | 130 | 90 | 140 | 90 |
| 実施例2 | 0.4 | ARC | 130 | 90 | 140 | 90 |
| 実施例3 | 0.4 | ARC | 130 | 90 | 140 | 90 |
| 実施例4 | 0.4 | ARC | 130 | 90 | 140 | 90 |
| 実施例5 | 0.4 | ARC | 130 | 90 | 140 | 90 |
| 実施例6 | 0.4 | ARC | 130 | 90 | 140 | 90 |
| 実施例7 | 0.4 | ARC | 130 | 90 | 140 | 90 |
| 実施例8 | 0.4 | ARC | 130 | 90 | 140 | 90 |
| 実施例9 | 0.4 | ARC | 130 | 90 | 140 | 90 |
| 実施例10 | 0.4 | ARC | 130 | 90 | 140 | 90 |
| 実施例11 | 0.4 | ARC | 130 | 90 | 140 | 90 |
| 実施例12 | 0.4 | ARC | 130 | 90 | 140 | 90 |
| 実施例13 | 0.4 | ARC | 130 | 90 | 140 | 90 |
| 実施例14 | 0.4 | ARC | 130 | 90 | 140 | 90 |
| 実施例15 | 0.4 | ARC | 130 | 90 | 140 | 90 |
| 実施例16 | 0.4 | ARC | 130 | 90 | 140 | 90 |
| 実施例17 | 0.4 | ARC | 130 | 90 | 140 | 90 |
| 実施例18 | 0.4 | ARC | 130 | 90 | 140 | 90 |
| 実施例19 | 0.4 | AR-19 | 130 | 90 | 150 | 90 |
| 比較例1 | 0.4 | ARC | 130 | 90 | 140 | 90 |

【0216】

【表4】

表 3

| | 放射線透過率 (193nm, %) | 感度 (J/m ²) | 解像度 (μm) | 現像欠陥 | パターン 形状 |
|-------|----------------------|---------------------------|-------------|------|------------|
| 実施例1 | 7.5 | 7.3 | 0.15 | 0 | 良好 |
| 実施例2 | 7.2 | 7.4 | 0.15 | 0 | 良好 |
| 実施例3 | 6.9 | 6.9 | 0.15 | 0 | 良好 |
| 実施例4 | 7.1 | 7.0 | 0.15 | 0 | 良好 |
| 実施例5 | 6.8 | 7.4 | 0.15 | 0 | 良好 |
| 実施例6 | 7.3 | 7.2 | 0.15 | 0 | 良好 |
| 実施例7 | 7.0 | 6.8 | 0.15 | 0 | 良好 |
| 実施例8 | 7.5 | 7.7 | 0.15 | 0 | 良好 |
| 実施例9 | 7.0 | 6.9 | 0.15 | 0 | 良好 |
| 実施例10 | 6.8 | 7.1 | 0.15 | 0 | 良好 |
| 実施例11 | 7.0 | 7.4 | 0.15 | 0 | 良好 |
| 実施例12 | 7.1 | 7.1 | 0.15 | 0 | 良好 |
| 実施例13 | 7.4 | 7.2 | 0.15 | 0 | 良好 |
| 実施例14 | 7.1 | 7.4 | 0.15 | 0 | 良好 |
| 実施例15 | 7.4 | 7.7 | 0.15 | 0 | 良好 |
| 実施例16 | 7.2 | 6.9 | 0.15 | 0 | 良好 |
| 実施例17 | 6.7 | 7.6 | 0.15 | 0 | 良好 |
| 実施例18 | 6.8 | 7.2 | 0.15 | 0 | 良好 |
| 実施例19 | 7.3 | 7.9 | 0.13 | 0 | 良好 |
| 比較例1 | 6.2 | 150 | 0.18 | 45 | 良好 |

【0217】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、化学增幅型レジストとして、放射線に対する透明性が高く、かつ解像度に優れるとともに、感度、パターン形状等に*

*も優れ、しかも微細加工時の現像欠陥が極めて少なく、半導体素子を高い歩留りで製造することができ、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイスの製造に極めて好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51) Int.CI.⁷
H 0 1 L 21/027

識別記号

F I
H 0 1 L 21/30

マークコード(参考)

5 0 2 R

(72)発明者 西村 幸生
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
(72)発明者 山原 登
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
(72)発明者 山本 将史
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 梶田 徹
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
(72)発明者 下川 努
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
(72)発明者 イトウ ヒロシ
アメリカ合衆国、カリフォルニア州
95120、サンノゼ、ハリーロード 650

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AB16 AC04
AC08 AD03 BE00 BG00 FA03
FA12 FA17
4J002 BK001 EH058 EH138 EN047
EN137 ER006 EU077 EU117
EV296 GP03

THIS PAGE BLANK (USPTO)